

**Konformation, Struktur und lokale Kettendynamik
substituierter Vinylquaterphenylene:
Simulation und Experiment**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Alexander Valenca
aus Gießen

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am
11. September 2002 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung am 12. September 2002.

There is a theory which states that if anyone discovers just exactly what the universe is for and why we are here, that it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.

Then there is a theory which states that this has already happened.

Douglas Adams (englischer Schriftsteller, 1951-2001)

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1. Polymere – Kettengestalt und Flexibilität	4
2.2. Glasübergang	9
2.3. Atomistische Computersimulation von Makromolekülen	10
2.3.1. Quantenmechanische Verfahren	11
2.3.1.1. ab initio-Methoden.....	11
2.3.1.2. Semiempirische quantenmechanische Verfahren	13
2.3.1.3. Dichtefunktional-Theorie.....	14
2.3.2. Klassische Methoden	15
2.3.2.1. Molekularmechanik	15
2.3.2.2. Behandlung nichtbindender Wechselwirkungen	20
2.3.2.3. Berechnung atomarer Partialladungen.....	22
2.3.2.3.1. Gasteiger-Marsili-Verfahren.....	22
2.3.2.3.2. Partialladungen aus dem elektrostatischen Potential	23
2.3.2.4. Simulationen im Vakuum und unter periodischen Randbedingungen	24
2.3.2.5. Phasenraum und Ensemblebegriff	26
2.3.2.6. Energieminimierung und Konformerensuche.....	27
2.3.2.7. Molekulardynamik-Simulationen	29
2.3.3. Durchführung der Computersimulationen	31
2.4. Experimentelle Methoden	32
2.4.1. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	32
2.4.2. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).....	33
2.4.2.1. Grundlagen der Kleinwinkelstreuung.....	34
2.4.2.2. Streukurven für besondere Partikelformen	36
2.4.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	38
2.4.4. Optische Spektroskopie.....	39

3. Modellsysteme	40
3.1. Poly(vinylquaterphenylene)	40
3.2. Verwendete Abkürzungen.....	43
 4. para-Oligophenyle – Strukturen und elektronische Eigenschaften	44
4.1. Eigenschaften im Grundzustand	45
4.1.1. Geometrien	46
4.1.2. Bindungsverhältnisse und Grenzorbitale	49
4.1.2.1. Abstand HOMO/LUMO	51
4.1.2.2. Elektronische Eigenschaften: Dipolmoment	55
4.1.2.3. Zusammenfassung:	56
4.2. Optische Eigenschaften	57
4.2.1. Absorption und Photolumineszenz von CF ₃ -PQP	58
4.2.2. Simulation von Absorptionsspektren	59
4.3. Radikalanionen	64
 5. Poly(vinylquaterphenylene) – Kettenkonformation und lokale Kettendynamik.....	68
5.1. Kraftfeldentwicklung.....	70
5.1.1. Elektrostatisches Potential und atomare Partialladungen	70
5.1.2. Rotationsfreiheitsgrade der Substituenten	75
5.2. Kettenkonformation – Beschreibung durch Rotationspotentiale	79
5.2.1. Rotationspotential von Polyethylen	79
5.2.2. Rotationspotential von Polypropylen.....	81
5.2.3. Rotationspotential von Polystyrol.....	82
5.2.4. Rotationspotentiale der Poly(vinylquaterphenylene).....	84

5.3. Konformerensuche durch zufällige Torsionswinkelvariation	91
5.4. Lokale Kettendynamik	96
5.5. Zusammenfassung	105
6. Kettengestalt isolierter Poly(vinylquaterphenylene)	106
6.1. Computersimulation isolierter Polymerketten.....	107
6.1.1. Simulationsbedingungen und Modelle.....	107
6.1.2. Molekulardynamische Simulationen bei Raumtemperatur.....	108
6.1.3. Quenched Dynamics an Einzelketten.....	111
6.2. Simulation von Polymerketten im Lösungsmittel.....	114
6.2.1. Lösungsmittelmodell.....	114
6.2.2. Aufbau der Modellsysteme und Simulation.....	116
6.2.3. Diskussion der Ergebnisse	118
6.2.3.1. Struktur des Lösungsmittels.....	119
6.2.3.2. Kettengestalt in Lösung	120
6.3. Röntgenstreuung an Makromolekülen in Lösung	123
6.3.1. Experimentelle Durchführung.....	123
6.3.2. Ergebnisse und Auswertung.....	125
6.3.3. Querschnitts-Gyrationsradien aus Molekülmodellen.....	128
6.3.3.1. Einfache atomistische Modelle	128
6.3.3.2. Volumenmodell und Dichtekontrastkorrektur	130
6.3.4. Einfluss der Polydispersität und Partikelgröße	136
6.4. Zusammenfassung	142

7. Poly(vinylquaterphenylene) im kondensierten Zustand	143
7.1. Experimentelle Charakterisierung der Poly(vinylquaterphenylene).....	144
7.2. Computersimulationen des kondensierten Zustands	148
7.2.1. Überprüfung der Kraftfeldparameter – Computersimulationen an kristallinen Systemen.....	149
7.2.2. Simulation amorpher Systeme	151
7.2.3. Aufbau und Äquilibration der Modellsysteme	153
7.2.3.1. Konstruktion der Modellsysteme.....	153
7.2.3.2. Äquilibration der Modellsysteme und Simulationsparameter	154
7.2.3.3. Struktur im festen Zustand.....	157
7.2.4. Simulation thermischer Eigenschaften und des Glasübergangs.....	158
7.3. Zusammenfassung	166
8. Zusammenfassung	167
Anhang	170
Konzeption und Aufbau eines Linux-Clusters	170
Literaturverzeichnis.....	180

1. Einleitung

Die Materialeigenschaften synthetischer Polymerer sind in starkem Maße vom Aufbau der Polymerketten abhängig. Ihre thermodynamischen, strukturellen, elektronischen und mechanischen Eigenschaften werden geprägt durch die Gestalt und Flexibilität der Kettenmoleküle auf mikroskopischer Ebene.

Die Kettengestalt einer Makromoleküls wird im wesentlichen durch die Verteilung der Bindungs- und Torsionswinkel im Kettenrückgrat bestimmt. Anhand dieser Verhältnisse kann eine Einteilung in verschiedene Polymerklassen erfolgen.

In *starren linearen Polymeren* wie Polyparaphenylen bewirkt das Vorliegen fixierter Bindungswinkel von 180° innerhalb des Kettenrückgrats eine Fixierung der Kettengestalt. Die Verteilung der Torsionswinkel innerhalb der Hauptkette hat in diesem Fall keinen Einfluss auf die Kettengestalt.

Bindungswinkel ungleich 180° und die Besetzung unterschiedlicher Rotationszustände innerhalb der Polymerhauptkette führen zur Bildung *knäueelförmiger Polymerer*. Kettengestalt und Flexibilität dieser Systeme werden entscheidend durch die Verteilung der Torsionswinkel und Höhen der Rotationsbarrieren im Kettenrückgrat bestimmt, so dass eine weitere Unterscheidung in *flexible Systeme* mit niedrigen Rotationsbarrieren wie Polyethylen oder Polystyrol und *rotationsbehinderte Systeme* wie Polynorbornen [1, 2] vorgenommen werden kann.

Flexible Polymere wie Polyethylen sind in der Regel aus sterisch wenig anspruchsvollen Wiederholungseinheiten aufgebaut. Niedrige Rotationsbarrieren sowie die Möglichkeit zur Einnahme unterschiedlicher Kettenkonformationen führen zu einem ausgedehnten Konfigurationsraum für die einzelnen Polymerketten.

Die Realisierung *rotationsbehinderter Polymerer* kann auf verschiedene Arten erfolgen. Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Monomereinheiten führen hohe Rotationsbarrieren aufgrund sterischer Effekte sowie die Einschränkung auf wenige günstige Konformationen innerhalb der Hauptkette zu einer erheblichen Beschränkung des Konfigurationsraums.

Ein alternativer Weg zur Erzeugung rotationsbehinderter Polymerer ist die Anbindung sterisch anspruchsvoller Substituenten an ein flexibles oder semiflexibles Kettenrückgrat. Bei Verwendung geeigneter Seitengruppen kann durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten untereinander eine gestreckte Kettengestalt induziert werden und zur Bildung außergewöhnlicher Strukturen, beispielsweise sogenannter „Molekularer Flaschenbürsten“ führen [3].

Die Substanzklasse der Poly(vinylquaterphenylene) bildet einen Vertreter dieser Polymerkategorie. Die Polymerisation geeigneter vinylsubstituierter para-Oligophenylene führt zu Polymeren, in denen aromatische para-Quaterphenylsubstituenten mit unterschiedlichen Endgruppen an ein flexibles aliphatisches Kettenrückgrat angebunden sind.

Die Eigenschaften von para-Oligophenylene als Modellsystem für starre, stäbchenförmige Polymere sowie das Polymerisationsverhalten vinylsubstituierter Oligophenylene sind bereits seit etwa 1960 Gegenstand der Forschung [4, 5, 6].

Mit Entdeckung der Einsatzmöglichkeiten konjugierter Polymerer für elektrooptische Anwendungen vor einigen Jahren befinden sich die Poly(vinylquaterphenylene) nun erneut im Zentrum erheblichen Interesses [7, 8]. Die durch das delokalisierte π -Elektronensystem der lateralen Substituenten hervorgerufenen Eigenschaften, wie eine hohe Ladungsträgbeweglichkeit für Elektronen und günstige Potentiallagen für den Ladungsdurchtritt aus gängigen Elektrodenmaterialien machen die Substanzklasse für eine mögliche Anwendung als Elektronenleiter in organischen Leuchtdioden interessant [9, 10].

Die Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Poly(vinylquaterphenylene) ist daher interessant, aufgrund ihrer komplexen Kettenarchitektur und des amorphen Charakters im festen Zustand jedoch mit experimentellen Verfahren nicht einfach zu erreichen.

Die Computersimulation molekularer Eigenschaften, das sogenannte „Molecular Modeling“, bildet eine interessante Ergänzung und Alternative zu traditionellen experimentellen Methoden. Im Bereich der Makromolekularen Chemie sind Simulationen an einfach aufgebauten Modellsystemen bereits seit mehreren Jahren erfolgreich zur Aufklärung verschiedener Fragestellungen im Einsatz.

Nicht zuletzt durch die rasante Entwicklung leistungsfähiger Computersysteme und neuer Simulationsmethoden in Laufe der letzten Jahre sollten inzwischen auch komplex aufgebaute Polymere mit Hilfe von Computersimulationen erfolgreich untersucht werden können. Im Gegensatz zu Anwendungen im Bereich der Biochemie sind Untersuchungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen synthetischer Polymerer mit komplizierten Kettenarchitekturen jedoch noch relativ selten.

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Poly(vinylquaterphenylene) mit Hilfe experimenteller Verfahren und Computersimulationen. Neben dieser Charakterisierung der verschiedenen Materialaspekte soll untersucht werden, ob die Eigenschaften einer solchen komplexen Materialklasse im Computer modelliert werden können und die Simulation von Materialeigenschaften somit als alltagstaugliches Werkzeug zur Untersuchung und Vorhersage der Eigenschaften neuer Materialien verstanden werden kann.

Nach einer Einführung der wichtigsten theoretischen Grundlagen zu den verwendeten Simulationsverfahren und experimentellen Methoden sowie der Vorstellung der einzelnen untersuchten Systeme erfolgt zunächst eine Diskussion der elektronischen Eigenschaften der unterschiedlich substituierten Quaterphenyl-Seitengruppen der Polymere.

Die Eigenschaften der Polymere werden in den anschließenden Kapiteln betrachtet. Nach der Analyse der Kettenkonformation und lokalen Kettendynamik an kurzen Polymersegmenten wird die Kettengestalt isolierter Poly(vinylquaterphenylen)-Ketten mit Hilfe von Kraftfeldsimulationen und experimentellen Röntgenstreudaten diskutiert, bevor im abschließenden Teil der Arbeit eine Diskussion der Struktur und Dynamik der Systeme im kondensierten Zustand erfolgt.

2. Grundlagen

2.1. Polymere – Kettengestalt und Flexibilität

Die Materialeigenschaften synthetischer Polymerer werden in wesentlichem Maße durch die Gestalt und Flexibilität der Ketten bestimmt. Mit zunehmender Flexibilität findet eine Änderung der physikalischen Eigenschaften statt. Während die Löslichkeit der Moleküle zunimmt, werden die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen herabgesetzt. Bei den mechanischen Eigenschaften findet ein Übergang von sprödem zu duktilem Verhalten statt. Im festen Zustand sind flexible Polymere meist teilkristallin oder amorph. Starre lineare Polymere neigen dagegen zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen.

Die Aufklärung dieser – teilweise komplizierten – Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist von grundlegendem Interesse. Durch die detaillierte Untersuchung der mikroskopischen Kettengestalt wird neben der Deutung experimenteller Befunde auch die Vorhersage von Materialeigenschaften ermöglicht.

Bedingt durch die Kombination aus Molekülgröße und Kettengestalt verfügen Polymere über einen großen Konfigurationsraum. Die Kettenkonformation wird durch eine große Zahl interner Freiheitsgrade beschrieben. Im Bereich physikalisch relevanter Temperaturen sind die Bindungsabstände weitgehend fixiert, der Einfluss thermischer Schwingungen auf die Kettengestalt ist nur gering. Gleiches trifft auch auf die Bindungswinkel zu, wobei jedoch hier bereits durch relativ geringe Fluktuationen eine nennenswerte Beeinflussung der Kettenkonformation erreichbar ist [11]. Hauptsächlich verantwortlich für Konformationsänderungen ist die Rotation um einzelne Bindungen, da die Änderung eines Torsionswinkels im Vergleich zur Bindungs- oder Winkeldeformation bereits bei wesentlich niedrigeren Energien erfolgen kann. Die Beschreibung der Kettengestalt von Polymeren ist daher durch die Betrachtung der mikroskopischen Beweglichkeiten und lokalen Kettenkonformationen möglich.

Nach P.J. Flory kann die Beschreibung der Kettengestalt von Polymeren mit Methoden der statistischen Mechanik erfolgen [12]. Als Ausgangspunkt der Überlegungen wird das reale Molekül durch ein vereinfachtes Modell, eine Kette aus n Bindungsvektoren l , ersetzt. Bei diesen Bindungsvektoren handelt es sich im allgemeinen um rein virtuelle Größen ohne reales chemisches Äquivalent.

Die Reduktion der realen Polymerkette auf ein Vektormodell bewirkt eine Renormierung der Kettendimensionen. Unterschiedliche Polymere können so durch eine einheitliche Statistik beschrieben werden.

Aus dem Vektormodell können zwei zentrale Größen zur statistischen Beschreibung der Kettengestalt abgeleitet werden. Dies sind der mittlere Kettenendabstand $\langle r^2 \rangle$ (Gl. 1) und der Gyration- oder Trägheitsradius $\langle R_G^2 \rangle$ (Gl. 2), der den mittleren Abstandsvektor vom Schwerpunkt der Modellkette beschreibt. Der Vektor s bezeichnet dabei den Abstand eines Atoms i vom Molekülschwerpunkt.

$$\langle r^2 \rangle = \left(\sum_{i=1}^n \langle l_i \rangle \right)^2 = \sum_{i=1}^n \langle l_i^2 \rangle + 2 \sum_{i>j}^n \langle l_{ij} \rangle \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^n \langle s_i^2 \rangle \quad (\text{Gl. 2})$$

Das einfachste Kettenmodell ist die Irrflugkette oder Freely Jointed Chain. In diesem Modell werden die Bindungsvektoren l als starr angenommen. Bindungswinkel und Torsionen unterliegen keinerlei Beschränkungen. Zwischen den einzelnen Segmenten existieren keine Wechselwirkungen, Eigenvolumen der Kette und ausgeschlossenes Volumen bleiben unberücksichtigt.

Das Modell der Irrflugkette liefert für den mittleren Kettenendabstand den folgenden Wert:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle l_i^2 \rangle = n l^2 \quad (\text{Gl. 3})$$

Eine weitere wichtige Kenngröße für die Beschreibung der Kettengestalt ist das sogenannte charakteristische Verhältnis C_∞ , das für den Grenzfall unendlich langer Ketten als Verhältnis des mittleren Kettenendabstands einer realen Kette $\langle r^2 \rangle_R$ zum dem einer Irrflugkette definiert ist (Gl. 4).

$$C_{\infty} = \frac{\langle r^2 \rangle_R}{\langle r^2 \rangle} = \frac{\langle r^2 \rangle_R}{nl^2} \quad (\text{Gl. 4})$$

Das charakteristische Verhältnis ist ein Maß für die Flexibilität der Polymerkette. Für das Modell der Irrflugkette hat es definitionsgemäß den Wert Eins. Bei linearen steifen Polymeren ist es gleich dem Polymerisationsgrad n . In der Praxis finden sich Werte für Polyethylen als flexibles Polymer von $C_{\infty} = 6,9$ und für Polystyrol als semiflexibles Molekül von $C_{\infty} = 10,0$ [13].

Neben dem charakteristischen Verhältnis findet in der Literatur auch der Quotient ρ (Gl. 5) aus Kettenendabstand und Gyrationradius zur Charakterisierung der Kettengestalt Verwendung.

$$\rho = \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle R_G^2 \rangle} \quad (\text{Gl. 5})$$

In Tabelle 1 sind charakteristische Werte von ρ für verschiedene ideale Geometrien zusammengestellt [14].

Kettengestalt	ρ
kollabierte Kette	2
statistisches Knäuel	6
starres Stäbchen	12

Tab. 1 – Kettendimensionen, charakteristische Werte

Ein realistischerer Ansatz zur Beschreibung von Polymerketten ist das Modell der Rotationsisomeren Zustände (RIS-Modell) [12], in dem das Auftreten diskreter Rotations-

zustände im Kettenrückgrat berücksichtigt wird. An Stelle einer kontinuierlichen Verteilung der Torsionswinkel werden einzelne Rotationszustände in einer Boltzmann-Statistik (Gl. 6) gemäß ihrer Energieunterschiede ΔE besetzt. Die Bindungslängen und Winkel der Modellkette werden als konstant angenommen.

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 6})$$

Die Wahrscheinlichkeit einer Kettenkonformation setzt sich additiv aus den Beträgen der einzelnen Torsionen zusammen. Die Energie eines Rotationszustands im RIS-Modell wird nur durch lokale Wechselwirkungen bestimmt, langreichweitige Wechselwirkungen entlang der Modellkette werden vernachlässigt. Eigenvolumen der Kette und ausgeschlossenes Volumen werden auch hier wie im Modell der Irrflugkette nicht berücksichtigt.

Das RIS-Modell führt so zu einer Polymerkette in einem ungestörten Zustand. Dieser sogenannte Θ -Zustand bezeichnet einen Grenzfall ohne äußere Kräfte, in dem alle weitreichenden Wechselwirkungen kompensiert sind und der Einfluss des ausgeschlossenen Volumens verschwindet. Experimentell lässt sich dieser Zustand in verdünnten Lösungen durch geeignete Lösungsmittel/Temperatur-Kombinationen, bezeichnet als Θ -Lösemittel und Θ -Temperatur, sowie in Polymerschmelzen erreichen.

Die Kettenkonformation und –flexibilität von Polymeren wird entscheidend durch die Torsionswinkelverteilung im Kettenrückgrat bestimmt. Zur Charakterisierung der resultierenden Rotationspotentiale werden zwei Kenngrößen verwendet, die Energieunterschiede ΔE zwischen den einzelnen Minima und die Höhen der Rotationsbarrieren ΔE^\ddagger , welche als Aktivierungsenergien die Raten der Torsionsübergänge bestimmen.

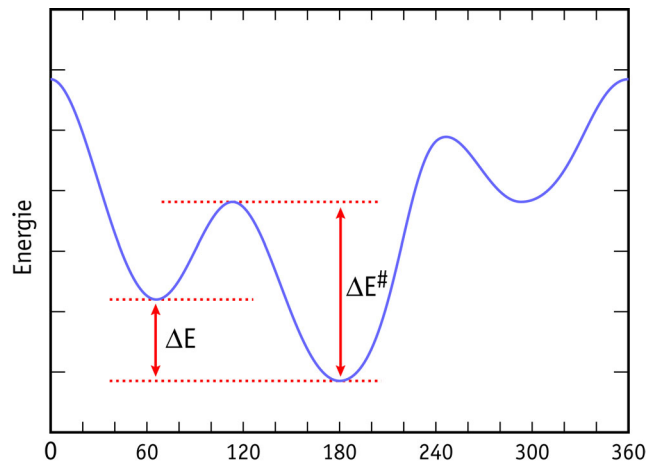


Abb. 1 – Rotationspotential

Diese Parameter ermöglichen nach P.G. de Gennes [15] eine Unterscheidung zwischen *statischer* und *dynamischer* Flexibilität.

Statische Flexibilität liegt vor, falls die Energieunterschiede ΔE zwischen den einzelnen Potentialminima kleiner sind als die thermische Energie RT . Alle Potentialminima sind in diesem Fall zugänglich, als Kettenkonformation resultiert ein statistisches Gauß-Knäuel. Eine Vergrößerung der Energieunterschiede führt bei einer Besetzung der Potentialminima gemäß einer Boltzmann-Statistik zu einer expandierten Kette und zum Grenzfall eines statisch unflexiblen Systems.

Dynamische Flexibilität liegt bei Systemen mit niedrigen Potentialbarrieren vor. Ist ΔE^\ddagger kleiner als die thermische Energie RT , so haben die Rotationsbarrieren keinen Einfluss auf die Kettenkonformation mehr, Rotationsübergänge erfolgen auf einer Zeitskala von 10^{-11} s. Ein Anstieg der Barriere führt nach einem Arrhenius-Gesetz zum Absinken der Übergangsrate, bis bei sehr hohen Barrieren die Dynamik nur noch auf Fluktuationen um die Potentialminima beschränkt ist. Dieser Grenzfall wird als dynamisch unflexibel bezeichnet.

2.2. Glasübergang

Der Glasübergang bezeichnet das Erstarren einer unterkühlten Flüssigkeit zum Festkörper [16, 17]. Dabei resultiert ein amorpher Zustand, in dem die ungeordnete Struktur der Flüssigkeit erhalten bleibt. Das Phänomen ist bei Polymeren aufgrund ihrer komplexen Kettenstruktur besonders ausgeprägt, da die für eine Kristallisation notwendige Orientierung der Ketten oft nicht erreicht werden kann.

Der Glasübergang ist mit einer deutlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise der Viskosität und des thermischen Expansionskoeffizienten verbunden. Trotz intensiver Untersuchungen und verschiedener theoretischer Modelle ist die Natur des Glasübergangs auf mikroskopischer Ebene immer noch nicht vollständig verstanden.

Das einfachste Modell zur Beschreibung des Glasübergangs stellt die Theorie des freien Volumens [18, 19] dar, in der das spezifische Volumen eines Polymers V (Gl. 7) als zusammengesetzt aus dem Eigenvolumen der Kette V_0 und dem freien Volumen V_f formuliert wird.

$$V = V_0 + V_f \quad (\text{Gl. 7})$$

Das Eigenvolumen V_0 der Kette ändert sich als Funktion der Temperatur linear mit den Amplituden der thermischen Schwingungen. Das freie Volumen V_f ist ein Maß für den Raum, der für Rotation- und Translationsbewegungen zur Verfügung steht.

Im flüssigen Zustand nimmt V_f mit steigender Temperatur zu. Beim Abkühlen kontrahiert das freie Volumen, bis an der Glasübergangstemperatur T_G ein Punkt erreicht wird, unterhalb dessen das freie Volumen des Systems konstant bleibt.

Der Glasübergang kann damit als Zustand interpretiert werden, an dem genügend Raum zum Einsetzen größerer Segmentbewegungen vorhanden ist.

2.3. Atomistische Computersimulation von Makromolekülen

Nicht zuletzt durch den dramatischen Anstieg der verfügbaren Computerleistung während der letzten Jahre ist das Gebiet der Computersimulationen von polymerer Materialien im Zentrum wachsenden Interesses. Zur Simulation von Molekülen und speziell Makromolekülen existiert eine Fülle verschiedener Ansätze mit unterschiedlichem Abstraktionsgrad, der generell mit der Systemgröße steigt [20]. Während die Eigenschaften relativ kleiner Moleküle durch die Anwendung quantenmechanischer Verfahren zugänglich sind, erfordern speziell makromolekulare Systeme durch ihre Größe von einigen hundert oder tausend Atomen die Einführung weitergehender Näherungsverfahren.

Atomistische Simulationsverfahren ermöglichen die Beschreibung von Strukturen und Eigenschaften auf atomarer Ebene. Grundsätzlich erfolgt eine Unterscheidung in Verfahren auf Basis quantenmechanischer Rechnungen und Methoden auf Basis klassischer mechanischer Potentiale. Eine exakte quantenmechanische Berechnung ist nur für einfachste Systeme möglich, für die Behandlung realer Moleküle ist also, unabhängig von der gewählten Methode, die Einführung von Näherungen zwingend erforderlich.

Alle atomistischen Verfahren basieren auf der Born-Oppenheimer Näherung, welche die Korrelation zwischen den Bewegungen der Atomkerne und Elektronen aufhebt [21]. Quantenmechanische Rechnungen werden damit auf die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung mit Hilfe von Näherungsverfahren reduziert. Im Gegensatz dazu erfolgt bei Verfahren auf Basis der klassischen Mechanik nur eine Berücksichtigung der Kernbewegungen, die Energie des untersuchten Systems wird als Funktion der Kernkoordinaten unter Verwendung klassischer Potentialfunktionen beschrieben.

2.3.1. Quantenmechanische Verfahren

Die Basis aller quantenmechanischen Rechenverfahren [22, 23, 24] ist die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung [25], die in ihrer einfachen Form als Gleichung 8 formuliert werden kann.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Gl. 8})$$

Die Anwendung des elektronischen Hamilton-Operators H auf die Wellenfunktion Ψ als Funktion der Kernkoordination ist gleich dem Produkt aus Energieeigenwert E und der Wellenfunktion. Die Schrödingergleichung ist nur für einfachste Systeme exakt lösbar. Zur Anwendung auf molekulare N -Elektronen-Systeme ist die Einführung von Näherungen zwingend erforderlich.

In der Praxis existieren verschiedene Ansätze zur quantenmechanischen Behandlung molekularer Systeme, von denen drei der gängigsten im Folgenden kurz skizziert werden sollen.

2.3.1.1. *ab initio*-Methoden

Zu den am weitesten verbreiteten Verfahren für quantenmechanische Berechnungen gehören die *ab initio*-Methoden [26]. Der Begriff *ab initio* bezeichnet in der Regel Rechnungen auf Basis des Hartree-Fock- (HF) bzw. Self-Consistent-Field-Verfahrens (SCF). Der Sprachgebrauch ist aber leider oft nicht eindeutig, da beide Begriffe synonym verwendet werden und auch Berechnungen auf Basis anderer theoretischer Ansätze unter dem Oberbegriff *ab initio* zusammengefasst werden.

Das Hartree-Fock-Verfahren basiert auf der LCAO-Näherung (Linear Combination of Atomic Orbitals), die zu beschreibenden Molekülorbitale werden durch Linearkombinationen einzelner Atomorbitale ersetzt. Die Lösung der Schrödingergleichung erfolgt in einem iterativen Verfahren, wobei die N Elektronen jeweils isoliert in einem gemittelten Feld aller übrigen Elektronen des Systems betrachtet werden. Diese Vernachlässigung der Elektronenkorrelation stellt den größten Nachteil des Verfahrens dar. Ausgehend von abgeschätzten Werten erzeugt jede Iteration einen neuen Satz Orbitale. Dieser Prozess wird

wiederholt, bis keine Änderung oberhalb einer vorgegebenen Toleranzgrenze mehr beobachtet werden kann. Das System wird nun als selbstkonsistent (Self-Consistent) bezeichnet.

Die N-Elektronen-Wellenfunktion Ψ wird im Hartree-Fock-Verfahren als Slater-Determinante aus N Einelektronen-Wellenfunktionen χ formuliert.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \cdots & \chi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(1) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{Gl. 9})$$

Das N-Elektronen-Problem wird auf N Ein-Elektronen-Probleme reduziert, indem der exakte Hamilton-Operator H durch den Fock-Operator f ersetzt wird.

$$H = \sum_{i=1}^N f_i \quad (\text{Gl. 10})$$

Für die Orbitalenergien resultiert daraus eine vereinfachte Ein-Elektronen-Schrödingergleichung (Gl. 11) mit dem Energieeigenwert ε .

$$f_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (\text{Gl. 11})$$

Zur analytischen Lösung werden in der LCAO-Näherung die Ein-Elektronen-Orbitalfunktionen χ_i durch einen Satz analytischer Basisfunktionen ersetzt, der als Basissatz bezeichnet wird.

$$\chi_i = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (\text{Gl. 12})$$

Die Koeffizienten c_{vi} werden in den einzelnen SCF-Iterationen bestimmt. Die Berechnung der Hartree-Fock-Gleichungen erfolgt nach Roothaan und Hall [27, 28] in einem Matrix-Verfahren.

Die Qualität von *ab initio* Rechnungen hängt entscheidend vom verwendeten Basissatz ab. Generell gilt, dass umfangreichere Basissätze zu besseren Resultaten führen. Die Wahl des Basissatzes hängt aber stark vom untersuchten System ab. Bei der Berechnung organischer Moleküle weit verbreitet sind Basissätze nach Pople et al [26], die auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

2.3.1.2. Semiempirische quantenmechanische Verfahren

Den größten Zeitaufwand bei *ab initio*-Rechnungen erfordert die Berechnung der einzelnen Integrale der Fock-Matrix. Theoretisch zeigen Hartree-Fock-Rechnungen ein Skalierungsverhalten von n^4 bezüglich der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen. Durch geeignete Computeralgorithmen ist in der Praxis eine Skalierung von n^2 oder besser erreichbar. Trotzdem galten noch vor wenigen Jahren *ab initio* Rechnungen nur bei kleinen Molekülen bis etwa 30 Atomen als durchführbar.

In semiempirischen quantenmechanischen Verfahren wird dieser Rechenaufwand reduziert, indem die Anzahl der zu berechnenden Integrale durch die Einführung von Näherungen stark verkleinert wird. Es existieren verschiedene Ansätze [29, 30, 31, 32], die sich durch Einsatzzweck und die Wahl der verwendeten Parameter unterscheiden. Durch die wachsende Computerleistung wurden in den letzten Jahren die semiempirischen Verfahren immer stärker verdrängt. Bei der Berechnung der elektronischen Eigenschaften großer Moleküle stellen sie aber oft die einzige Möglichkeit dar.

Der entscheidende Nachteil semiempirischer Verfahren liegt in der Verwendung der empirischen Parameter begründet. Die berechneten Eigenschaften können nur so gut sein, wie es dieser Parametersatz zulässt. So werden beispielsweise langreichweitige Wechselwirkungen und Torsionspotentiale oft nur unzureichend wiedergegeben, während speziell parametrisierte Verfahren zur Berechnung elektronischer Anregungsspektren, wie die ZINDO-Methode nach Zerner [32], teils sehr gute Resultate liefern.

2.3.1.3. Dichtefunktional-Theorie

Ein entscheidender Nachteil der Hartree-Fock-Methode ist die Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Elektronen. Die Berücksichtigung dieser Elektronenkorrelation ist durch diverse Post-SCF-Verfahren wie Störungsrechnungen [33] oder der Berechnung von Konfigurationswechselwirkungen (Configuration Interaction) möglich. Diese Methoden sind jedoch mit einem sehr hohen Rechenaufwand verbunden.

Einen alternativen Ansatz zur Beschreibung molekularer Systeme stellt die Dichtefunktional-Theorie dar, in der die Elektronenkorrelation über allgemeine Funktionale der Elektronendichte behandelt wird. Der Ansatz basiert auf der Theorie von Kohn und Hohenberg [34], nach der die Eigenschaften eines Systems im Grundzustand als Funktion der Ladungsdichte ausgedrückt werden können.

$$E_{\text{Gesamt}}(\rho) = E_{\text{KE}}(\rho) + E_{\text{C}}(\rho) + E_{\text{H}}(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (\text{Gl. 13})$$

Die Gesamtenergie $E_{\text{Gesamt}}(\rho)$ kann als Summe einzelner energetischer Beiträge für kinetische Energie (KE), Kern-Elektron- (C) und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (H) sowie Austausch- und Korrelationswechselwirkungen (XC) beschrieben werden. Zur Realisierung existieren verschiedene Ansätze. Zur Beschreibung organischer Moleküle ist das 3-Parameter-Hybrid-Funktional nach Becke (B3LYP) [35, 36, 37] sehr gut geeignet.

2.3.2. Klassische Methoden

2.3.2.1. Molekularmechanik

Molekularmechanische Verfahren (MM) ermöglichen die Beschreibung molekularer Systeme auf Basis klassischer mechanischer Prinzipien [38, 39, 40]. Die potentielle Energie eines Modellsystems wird als Summe einzelner zwischen den Atomen wirkender Potentialterme ausgedrückt, wobei zwischen Termen für bindende und Termen für nicht-bindende Wechselwirkungen unterschieden werden kann.

$$V = V(\textit{bindend}) + V(\textit{nichtbindend}) \quad (\text{Gl. 14})$$

Zu den bindenden Wechselwirkungen gehören in der Regel Terme für Bindungsdehnung V_{Bindung} (1,2-Wechselwirkung), Bindungswinkeldeformation V_{Winkel} (1,3-Wechselwirkung), Torsionspotential V_{Torsion} und Inversionspotential $V_{\text{Inversion}}$ (beides 1,4-Wechselwirkungen).

$$V(\textit{bindend}) = V(\textit{Bindung}) + V(\textit{Winkel}) + V(\textit{Torsion}) + V(\textit{Inversion}) \quad (\text{Gl. 15})$$

Die nichtbindenden Wechselwirkungen können als Summe aus kurzreichweitigen Van-der-Waals-Wechselwirkungen und langreichweitigen elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkungen formuliert werden.

$$V(\textit{nichtbindend}) = V(\textit{VdW}) + V(\textit{Coulomb}) \quad (\text{Gl. 16})$$

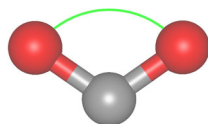
Die Summe aller zur Beschreibung eines Moleküls verwendeten Potentialterme wird als Kraftfeld bezeichnet.

Die Parametrisierung, d.h. die Auswahl der jeweiligen Terme, kann je nach Einsatzzweck des Kraftfeldes unterschiedlich sein. So existieren neben allgemein verwendbaren Kraftfeldern mit breitem Anwendungsspektrum hochspezialisierte Kraftfeldtypen für eng begrenzte Problemstellungen. [41, 42, 43] Für die hier durchgeführten Simulationen wurde das DREIDING Kraftfeld [44] eingesetzt, das gut für Simulationen großer organischer Moleküle geeignet ist. Die einzelnen Potentialterme des Dreiding-Kraftfeld sind in Tabelle 2 dargestellt.



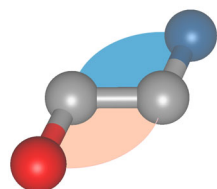
Bindungsdehnung:

$$V_{\text{Bindung}} = \frac{1}{2} k (r_{ij} - r_0)^2$$



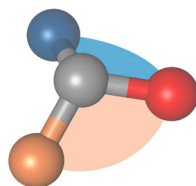
Bindungswinkel:

$$V_{\text{Winkel}} = \frac{1}{2} k (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$



Torsionspotential:

$$V_{\text{Torsion}} = A [1 + \cos(m\phi_{ijkn} - \delta)]$$



Inversionspotential:

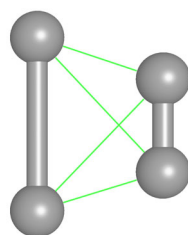
$$V_{\text{Inversion}} = A [1 + \cos(\phi_{ijkn})]$$

Nichtbindende Wechselwirkungen:

Van-der-Waals:

$$V_{\text{vdW}(12-6)} = \left(\frac{A}{r_{ij}^{12}} \right) - \left(\frac{B}{r_{ij}^6} \right)$$

$$V_{\text{vdW}(Exp6)} = A' \times \text{Exp} \left(\frac{-r_{ij}}{\sigma} \right) - \frac{B}{r_{ij}^6}$$



Elektrostatik:

$$V_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$$

Tab. 2 – Potentialterme des Dreiding Kraftfelds

Bindungsdehnung

Der Bindungsterm V_{Bindung} beschreibt über die Dehnung r_{ij} einer kovalenten Bindung zwischen den Atomen i und j über ein harmonisches Potential mit der Kraftkonstanten k und dem Gleichgewichtsabstand r_0 .

Bindungswinkel

Die Deformation des durch die kovalent gebundenen Atome i , j und k gebildeten Winkels θ_{ijk} wird analog zur Bindungsdehnung über eine harmonische Potentialfunktion mit dem Gleichgewichtswinkel θ_0 beschrieben.

Torsionspotential

Für das Torsionspotential V_{ijkl} zwischen den Atomen i , j , k und l können verschiedene funktionelle Formen verwendet werden. Eine typische Form ist das abgebildete Cosinuspotential mit der Barrierenhöhe A , der Periodizität m und dem Phasenwinkel δ . Zur Beschreibung komplizierterer Potentialverläufe können Cosinus-Reihenentwicklungen eingesetzt werden.

Inversionspotential

Das Inversionspotential V_{ijkl} wird ebenfalls über ein torsionsartiges Potential beschrieben. Er beschreibt die Inversion des zentralen Atoms i , an das die Atome j , k und l kovalent gebunden sind.

Van-der-Waals Wechselwirkungen

Zur Beschreibung der kurzreichweitigen Van-der-Waals Wechselwirkungen kann entweder das bekannte Lennard-Jones-(12-6)-Potential oder das in der numerischen Berechnung aufwändigere Exponential-6-Potential verwendet werden. Beide Potentialformen setzen sich als Summe aus einem anziehenden und einem abstoßenden Teil zusammen.

Der anziehende r^{-6} -Teil ist bei beiden Formen identisch. Unterschiede bestehen im abstoßenden Potential, wo der steilere Verlauf des Exponential-6-Potential experimentelle Befunde besser wiedergibt [44, 45]. Ein Vorteil des Lennard-Jones-Potentials ist sein geringer Rechenaufwand, da der r^{-12} -Term durch Quadrieren des r^{-6} -Terms erhalten werden kann.

Elektrostatische Wechselwirkungen

Die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen i und j mit den Ladungen Q_i und Q_j im Abstand r werden durch das Coulomb-Potential V_{Coulomb} beschrieben. Der Faktor ϵ_0 bezeichnet die Dielektrizitätskonstante.

2.3.2.2. Behandlung nichtbindender Wechselwirkungen

Die Behandlung der nichtbindenden Wechselwirkungen beansprucht den größten Teil der Rechenzeit bei Molekularmechanik-Simulationen. Während die Anzahl der bindenden Wechselwirkungsterme proportional zur Zahl der Atome eines Systems ist, wächst die Zahl der zu berechnenden nichtbindenden Wechselwirkungen quadratisch mit der Atomzahl. Prinzipiell werden die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen allen Atompaaren eines Systems berechnet und aufsummiert. Dies ist jedoch in der Praxis weder möglich noch erforderlich, da die Reichweite der verwendeten Potentiale begrenzt ist.

Die am weitesten verbreitete Methode zur Behandlung nichtbindender Wechselwirkungen ist die Verwendung sphärischer „Cutoffs“. Die Potentiale werden bei einer vorgegebenen Entfernung r terminiert. Dieser Ansatz ist jedoch nicht unproblematisch. Ist der Abstand zu klein gewählt, sind Diskontinuitäten im Potentialverlauf die Folge. Um Potentialsprünge zu vermeiden werden Switching-Funktionen verwendet, die ab einem definierten Abstand $R1$, der kleiner als der eigentlich Cutoff $R2$ ist, das Potential kontinuierlich abklingen lassen [40].

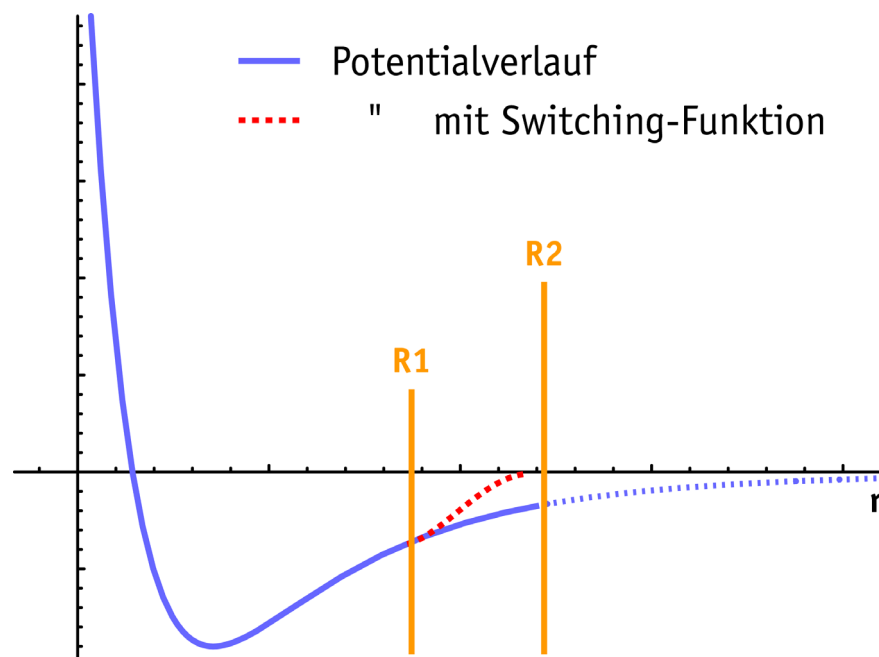


Abb. 2 - Nichtbindende Wechselwirkungen: Potential-Cutoff

Während Van-der-Waals-Wechselwirkungen aufgrund ihrer r^{-6} Abhängigkeit sehr schnell abklingen und meist bei Abständen von etwa 10 Å vernachlässigbar klein werden, sind die mit r^{-1} abklingenden Coulomb-Wechselwirkungen wesentlich langreichweitiger.

Bedingt durch die unterschiedlichen Reichweiten der nichtbindenden Wechselwirkungen werden in der Regel unterschiedliche Cutoffs für Van-der-Waals und elektrostatische Wechselwirkungen verwendet, wobei auf Grund der größeren Reichweite die Coulomb-Wechselwirkungen besonders empfindlich für zu klein gewählte Cutoff-Werte sind.

Bei der Beschreibung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen periodischer Systeme stellt die Ewald-Summation eine Alternative zur direkten Coulomb-Summation dar [46]. Das Verfahren wurde ursprünglich für ionische Kristalle entwickelt. An Stelle der Verwendung eines sphärischen Cutoffs und den daraus unabdingbar resultierenden Elektroneutralitätsproblemen erfolgt hier eine Berücksichtigung aller paarweisen elektrostatischen Wechselwirkungen des periodischen Systems. Die Summation erfolgt durch Separation der Ladungsbeiträge in zwei konvergente Reihen, in denen die Berechnung der Ladungsverteilung im realen sowie im reziproken Raum erfolgt. Das Verfahren gilt als Methode der Wahl, ist jedoch mit einem relativ hohem Rechenaufwand verbunden.

2.3.2.3. Berechnung atomarer Partialladungen

Die Behandlung elektrostatischer Wechselwirkungen bei Molekularmechanik-Simulationen beruht auf dem Konzept atomarer Partialladungen. Da diese jedoch keine physikalische Observable darstellen, ist eine direkte Berechnung über quantenmechanische Verfahren nicht möglich. Zur Erzeugung existieren verschiedene Näherungsansätze unterschiedlicher Qualität.

2.3.2.3.1. Gasteiger-Marsili-Verfahren

Beim Gasteiger-Marsili-Verfahren [47] handelt es sich um eine einfache Methode zur Bestimmung atomarer Partialladungen. Grundlage bildet das Elektronegativitätsprinzip nach Pauling, bei dem Elektronen von elektropositiven zu elektronegativen Elementen fließen und das hier zur Charakterisierung unterschiedlicher Valenzzustände einzelner Elemente auf einen Orbitalansatz übertragen wird. Das Verfahren basiert auf der Kompensation dieser Orbitalelektronegativitäten, was in einem iterativen Verfahren realisiert wird. Die während der Iteration k von Atom A zu einem Atom B übertragene Ladung Q wird durch Gleichung 17 definiert. $\chi(A)$ und $\chi(B)$ sind dabei die Elektronegativitäten der jeweiligen Atome, $\chi^+(A)$ die Elektronegativität des Kations des elektropositiveren Elements und α eine Dämpfungskonstante.

$$Q^{(k)} = \frac{\chi^{(k)}(B) - \chi^{(k)}(A)}{\chi^+(A)} \alpha \quad (\text{Gl. 17})$$

Der entscheidende Vorteil des Verfahrens ist seine – durch den relativ geringen Rechenaufwand bedingte – hohe Geschwindigkeit. Damit ist es auch bei sehr großen System mit einigen tausend Atomen einsetzbar. Dem gegenüber steht als Nachteil die oft nur bedingt anwendbare physikalische Basis. Trotz dieses Nachteils sind die resultierenden Ladungen bei isolierten organischen Molekülen als erster Ansatz oder wenn keine andere Möglichkeit der Ladungsberechnung existiert durchaus brauchbar. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen komplexer kondensierter Systeme sind sie jedoch oft nur unzureichend.

2.3.2.3.2. Partialladungen aus dem elektrostatischen Potential

Für die Beschreibung intermolekularer elektrostatischer Wechselwirkungen ist das elektrostatische Potential der jeweiligen Moleküle von entscheidender Bedeutung und wird daher in verschiedenen Anpassungsverfahren zur Berechnung atomarer Partialladungen herangezogen [48].

Das elektrostatische Potential ist definiert als Kraft, die an einem Punkt r auf eine dort platzierte Einheitsladung einwirkt. Im Gegensatz zu atomaren Partialladungen handelt es sich um eine physikalische Observable, die direkt aus einer quantenmechanischen Wellenfunktion zugänglich ist.

$$\phi(r) = \phi_{Kern}(r) + \phi_{Elektron}(r) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad (\text{Gl. 18})$$

Zur Berechnung wird das elektrostatische Potential als Summe aus Kern- und elektronischen Beträgen formuliert, wobei Z_A und R_A Ladung und Position des Atomkerns A und $\rho(r)$ die Elektronendichte am Punkt r bezeichnen.

Da sich Gleichung 18 nicht durch eine analytische Funktion beschreiben lässt, erfolgt eine Berechnung für einen Satz Punkte in der Umgebung des betrachteten Moleküls. Die atomaren Partialladungen werden dann durch ein least-squares Verfahren so angepasst, dass durch sie das elektrostatische Potential an den einzelnen Punkten möglichst gut reproduziert wird. Dabei ist die Berücksichtigung besonderer Randbedingungen wie Gesamtladung, Dipolmoment oder Molekülsymmetrie möglich.

Die Auswahl der Potentialpunkte kann nach verschiedenen Ansätzen erfolgen [49, 50]. In der vorliegenden Arbeit wurde das RESP-Verfahren verwendet [51]. Die Gitterpunkte liegen hier auf mehreren molekularen Oberflächen, die ausgehend von den atomaren Van-der-Waals-Radien mit größer werdenden Abständen erzeugt werden.

2.3.2.4. Simulationen im Vakuum und unter periodischen Randbedingungen

Bisher beschriebene Methoden ermöglichen die Simulation isolierter Moleküle, es liegen sogenannte Vakuumrandbedingungen vor. Durch das Fehlen von Wechselwirkungen mit der Umgebung, zum Beispiel einer Solvathülle oder einer umgebenden Matrix treten bei ungeladenen Systemen nur langreichweitige attraktive Wechselwirkungen auf, was bei flexiblen Makromolekülen zum Kettenkollaps führt. Bei Polymeren entspricht dies den Verhältnissen in einem schlechten Lösungsmittel, in dem die Polymerketten als Knäuel vorliegen [52].

Zur Simulation kondensierter Systeme ist ein anderer Ansatz erforderlich. Um Oberflächeneffekte zu vermeiden und ein ausgedehntes Modellsystem zu erzeugen, ohne die Teilchenzahl selbst zu stark ansteigen zu lassen, werden periodische Randbedingungen eingeführt [53, 54]. Das Modellsystem befindet sich hier im Inneren einer Simulationszelle in Form eines Parallelepipeds, die durch Translation mit Abbildern ihrer selbst umgeben wird. Überschreitet ein Teilchen eine Zellgrenze, so tritt es auf der gegenüberliegenden Seite wieder in die Zelle ein. Durch die Verwendung periodischer Randbedingungen wird so ein Modellsystem mit unendlicher Ausdehnung simuliert.

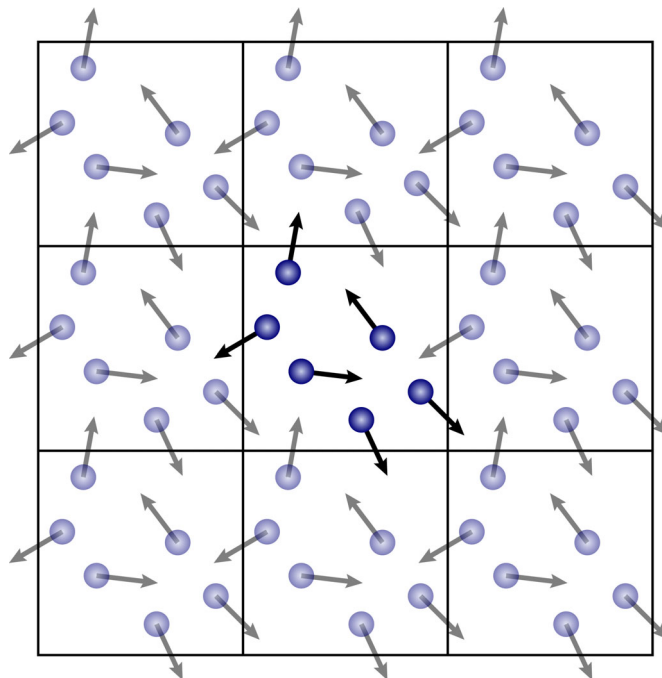


Abb. 3 - Periodische Randbedingungen

Zur Simulation amorpher Polymerer werden amorphe Zellen, d.h. periodische Strukturen mit amorphem Inhalt, verwendet. Die Polymerkette wächst dabei unter Anwendung periodischer Randbedingungen in eine vorgegebene Zelle hinein. Dabei kann das Kettenwachstum unter Berücksichtigung vorgegebener Faktoren, beispielsweise einer definierten Torsionswinkelverteilung, erfolgen.

Bei der Modellierung ungeordneter Systeme ohne Fernordnung ist es erforderlich, die Reichweite der langreichweitigen Wechselwirkungen zu begrenzen, um das Auftreten von Artefakten durch Interaktionen zwischen Atomen und ihren Repliken in benachbarten Zellen zu vermeiden. Dies kann zum Beispiel über die Verwendung eines Cutoffs erfolgen.

2.3.2.5. Phasenraum und Ensemblebegriff

Der Begriff des Phasenraums [38, 55] stellt ein zentrales Konzept im Bereich der Computersimulationen dar. Der klassische Phasenraum $\Gamma(r, p)$ eines N-atomigen Moleküls ist 6N-dimensional. Jeweils 3N Ortskoordinaten r und 3N Impulskoordinaten p erzeugen einen Punkt im Phasenraum, durch den der Zustand des Systems exakt beschrieben wird. Die Summe der Punkte im Phasenraum, die unter den jeweils gewählten Randbedingungen wie beispielsweise konstantem Volumen oder Temperatur zugänglich ist wird als Ensemble bezeichnet.

Zur Erzeugung der Ensemble existieren verschiedene Möglichkeiten. Stochastische Verfahren wie Monte-Carlo-Simulationen beruhen auf einer zufälligen Durchmusterung des Phasenraums. Im Unterschied dazu wird bei Molekulardynamik-Simulationen die Entwicklung des Modellsystems durch Erzeugen einer Sequenz zeitlich miteinander verknüpfter Punkte im Phasenraum simuliert.

Bei allen Computersimulationen ist die Frage nach der Zugänglichkeit des Phasenraum von fundamentaler Bedeutung. Die Ergoden-Hypothese [56, 57] postuliert, dass bei unterschiedlichen Startstrukturen sowohl Monte-Carlo-Methoden also auch Molekulardynamik-Simulationen zu den gleichen Punkten im Phasenraum führen sollten. Bei genügender Länge der Trajektorien können also die Orts- bzw. Zahlenmittelung bei den stochastischen Verfahren und die Zeitmittelung bei der Molekulardynamik für die Mittelwertbildung als gleichwertig betrachtet werden.

2.3.2.6. Energieminimierung und Konformerensuche

Bei der potentiellen Energie eines N-atomigen Moleküls handelt es sich um eine Funktion von $3N-6$ internen oder $3N$ kartesischen Koordinaten, die eine Potentialenergie-Hyperfläche gleicher Dimensionalität aufspannen. Die Minima dieser Hyperfläche beschreiben stabile Zustände des Modellsystems. Der energetisch tiefste Punkt wird als globales Minimum bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit P , das System in einem dieser Minima vorzufinden, hängt nach der Boltzmann-Beziehung exponentiell von der relativen Energie E des jeweiligen Zustands ab.

$$P = \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 19})$$

Das Minimum selbst wird durch die ersten und zweiten Ableitungen der potentiellen Energie V nach den x_i Freiheitsgraden des Systems charakterisiert.

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} > 0 \quad (\text{Gl. 20})$$

Zur Energieminimierung, oft auch als Geometrieoptimierung bezeichnet, existieren verschiedene mathematische Algorithmen [20]. Diese führen von einer vorgegebenen Startkonformation zum nächstgelegenen lokalen Minimum.

Das Durchsuchen des Konfigurationsraum nach Minima wird als Konformerensuche bezeichnet. Ein komplettes Durchmustern durch Variation aller Freiheitsgrade ist nur bei kleinen Systemen möglich. Bei größeren Systemen kann eine Konformerensuche durch wiederholte zufällige Variation einzelner interner Koordinaten und anschließende Geometrieoptimierung erfolgen.

Zur Durchmusterung des Konfigurationsraums von Makromolekülen mit ihrer großen Zahl interner Freiheitsgrade eignen sich molekulardynamische Verfahren, die als „Simulated Annealing“ und „Quenched Dynamics“ bezeichnet werden. Beide Ansätze basieren auf Molekulardynamik-Simulationen bei sehr hohen, physikalisch unrealistischen Temperaturen, bei denen die dem System zur Verfügung stehende kinetische Energie die Überwin-

dung hoher Potentialbarrieren ermöglicht. Bei einer Quenched Dynamics Simulation wird das System in vorgegebenen Zeitabständen minimiert. Beim Simulated Annealing [58, 59] erfolgt zyklisch ein langsames Aufheizen und Abkühlen des Systems, so dass das unerwünschte Erreichen energetisch ungünstiger lokaler Minima möglichst unterbunden wird.

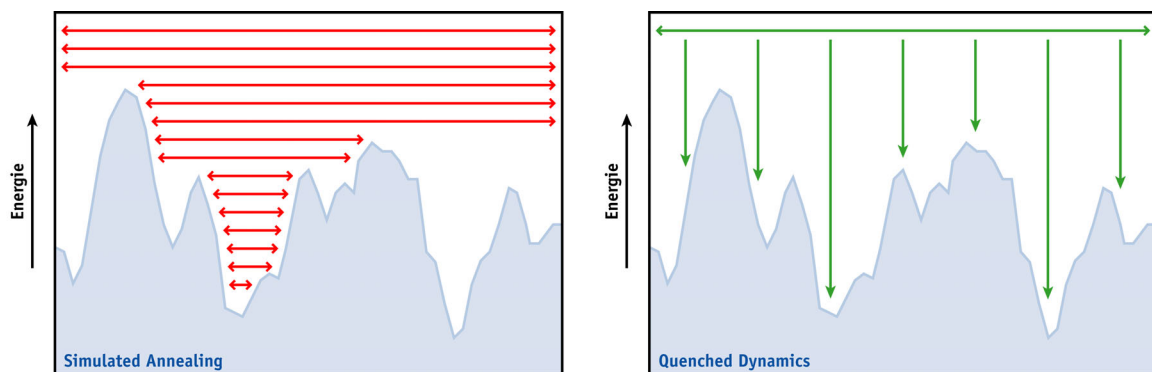


Abb. 4 - *Simulated Annealing und Quenched Dynamics*

Alle Methoden zur Konformerensuche, bei denen nicht der komplette Konfigurationsraum durchmustert wird, führen in der Regel nur zu lokalen Minima. Das globale Minimum wird nur durch Zufall erreicht werden. Dies stellt jedoch bei der Behandlung komplexer Systeme keinen allzu großen Nachteil dar, da hier die Eigenschaften am globalem Minimum, also einer Temperatur von 0 K, meist nur von geringem Interesse sind.

2.3.2.7. Molekulardynamik-Simulationen

Molekulardynamische Simulationsverfahren (MD) ermöglichen die atomistische Simulation molekularer Systeme auf Grundlage der klassischen Mechanik [39]. Durch die Anwendung makroskopischer Bewegungsgesetze auf die Atome eines Modellsystems werden Konfigurationsensembles erzeugt. Diese zeitliche Durchmusterung des Phasenraums macht im Gegensatz zu statistischen Simulationsmethoden, wie dem Monte-Carlo-Verfahren [60], dynamische Informationen zugänglich.

Basis für MD-Simulationen ist meist die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung (Gl. 21) für das zu simulierende n -Partikel System.

$$F_i(r_1, \dots, r_n) = \frac{-\partial V(r_1, \dots, r_n)}{\partial r_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (\text{Gl. 21})$$

Die auf das Atom i der Masse m_i wirkende Kraft F_i wird über den Gradienten der potentiellen Energie V – der Wechselwirkungsenergie mit allen anderen Atomen – beschrieben.

Die numerische Integration von Gleichung 21 erfolgt unter Verwendung eines diskreten Zeitschritts Δt . Damit ist es möglich, einen neuer Satz von Atomkoordinaten r_i und Geschwindigkeiten v_i zu definieren, wie es schematisch in den Gleichungen 22 und 23 dargestellt ist.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i}{dt} \Delta t \quad (\text{Gl. 22})$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{dv_i}{dt} \Delta t \quad (\text{Gl. 23})$$

Zur Umsetzung dieser allgemeinen algebraischen Ausdrücke existieren diverse Algorithmen [20, 38, 39]. Die Integrationsroutinen der für diese Arbeit verwendeten Programme basieren auf dem Leapfrog-Verfahren nach Verlet [61].

Der gewählte Zeitschritt hängt stark vom simulierten System ab. Typischerweise wird ein Zeitintervall gewählt, das um den Faktor 10 kleiner ist als die schnellste im Modellsystem vorkommende Bewegung. Bei organischen Molekülen ist dies die C–H-Streckschwingung mit einer Periode von ca. 10 fs, so dass hier üblicherweise ein Zeitschritt von 0,5 – 1 fs verwendet werden kann.

Das iterative Lösen der Gleichungen (21) bis (23) liefert die Molekulardynamik-Trajektorie für alle Atome des Modellsystems und ermöglicht so die Berechnung dynamischer Prozesse oder Nichtgleichgewichtseigenschaften. Statische Gleichgewichtseigenschaften sind durch Mittelung über die Trajektorie zugänglich [20, 38, 39, 40, 62].

Die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen führt zu einem mikrokanonischen Ensemble (NVE), neben Teilchenzahl N und Volumen V bleibt auch die Gesamtenergie E des Systems konstant. Zur Simulation druck- und temperaturabhängiger Eigenschaften anstelle dieses adiabatischen Systems ist die Einführung zusätzlicher fiktiver molekularer Freiheitsgrade nötig. Für ein kanonisches Ensemble (NVT) mit konstanter Temperatur T erfolgt dies über die Ankopplung des Systems an ein externes Wärmebad („Thermostat“), die über verschiedene Verfahren realisiert werden kann [38]. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen MD-Simulationen wurde, sofern nicht explizit anders angegeben, ein Thermostat vom Nosé-Hoover Typ verwendet.

Zur Simulation kondensierter Systeme ist oft die Verwendung eines NPT-Ensembles wünschenswert, in dem anstelle des Systemvolumens V der Druck P konstant gehalten wird. Die dazu nötige externe Druckkontrolle wird analog zur Temperaturkontrolle realisiert [63].

2.3.3. Durchführung der Computersimulationen

Zur Durchführung der Computersimulationen in dieser Arbeit wurde ein Parallelrechner in Form eines Linux-Clusters aus handelsüblichen Hochleistungs-PCs mit insgesamt 16 Prozessoren aufgebaut (s. Anhang). Darüber hinaus wurden diverse Unix-Workstations der Hersteller SGI und IBM eingesetzt. Für einen Teil der quantenmechanischen Berechnungen wurde der IBM SP Parallelrechner des Hochschulrechenzentrums der Philipps-Universität verwendet.

Die Quantenmechanischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Programmpakete Gaussian 98 und GAMESS [64, 65] durchgeführt. Nähere Informationen zur Nomenklatur der Methoden und Basissätze finden sich in [66].

Zur Berechnung atomarer Partialladungen auf Basis des elektrostatischen Potentials wurde das ARESP-Programm [67] verwendet.

Für die molekularmechanischen und –dynamischen Simulationen wurden das kommerzielle Programmpaket Cerius² [68] sowie das parallelisierte Molekulardynamikpaket DL-POLY [69] eingesetzt. Der Datenaustausch zwischen beiden Softwarepaketen erfolgte mit zum Teil selbstgeschriebener Software. Cerius² wurde hauptsächlich zum Aufbau der Modellsysteme, zur Konformerensuche, Minimierung und Visualisierung der Ergebnisse eingesetzt, während DL-POLY zur eigentlichen Durchführung der Simulationen verwendet wurde.

2.4. Experimentelle Methoden

2.4.1. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Röntgenstreuungsmethoden bezeichnen Verfahren zur Strukturaufklärung, die auf der Streuung von Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome beruhen.

Die Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) ermöglicht die Untersuchung von Strukturgrößen im Bereich atomarer Abstände. Die periodische Anordnung der Atome in Systemen mit Fernordnung bedingt Interferenzerscheinungen der gestreuten Strahlung. Durch konstruktive Interferenz entstehen scharfe Reflexe im Diffraktogramm, die bei großen Streuwinkeln detektiert werden. Bei Systemen ohne Fernordnung ist nur ein breiter Halo zu beobachten.

Der Streuwinkel ist über die Bragg-Bedingung (Gl. 24) mit dem periodischen Abstand (Netzebenenabstand) und der Wellenlänge verknüpft.

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{n\lambda} \quad (\text{Gl. 24})$$

Für WAXS Messungen wurde ein Siemens D5000 Diffraktometer im $\theta/2\theta$ -Betrieb mit Ni-gefilterter $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ -Strahlung ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) als Strahlungsquelle eingesetzt.

2.4.2. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) erfolgt die Detektion der gestreuten Strahlung bei kleinen Streuwinkeln. Bei diesen Streuwinkeln befinden sich die an ganzen Partikeln gestreuten Wellen in Phase. Das Verfahren zeigt damit Analogien zur Lichtstreuung, aufgrund der kürzeren Wellenlänge sind hier jedoch kleinere Strukturgrößen, etwa im Bereich von 10 Å bis 5000 Å, zugänglich.

Bei der Untersuchung synthetischer Polymerer in organischen Lösungsmitteln stellt der meist nur geringe Streukontrast der Proben ein erhebliches experimentelles Problem dar. Durch die bei der Verwendung herkömmlicher Röntgenkleinwinkelapparaturen notwendigen langen Messzeiten werden erhebliche Anforderungen an die Kontrolle verschiedener Parameter wie Probenkonzentration, Temperatur und Strahlungsintensität gestellt. Die damit verbundenen apparativen Probleme können durch den Einsatz hoher Strahlungsintensitäten, wie sie beispielsweise an einem Synchrotron zur Verfügung stehen, umgangen werden

Die Auswertung von Kleinwinkelstreudaten gelöster Polymerer ist nicht trivial. Im folgenden Abschnitt kann daher nur ein kurzer Überblick über die zur Auswertung der Messdaten erforderlichen Grundlagen gegeben werden. Eine umfassende Beschreibung der Methoden findet sich in [70, 71].

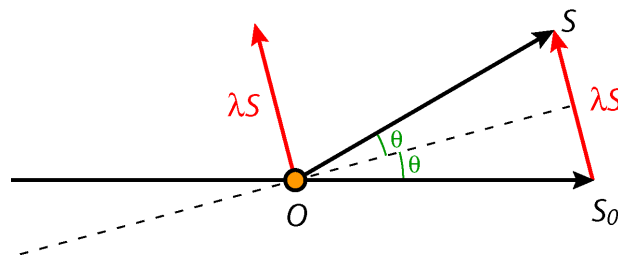
2.4.2.1. Grundlagen der Kleinwinkelstreuung

Für gelöste Makromoleküle erlaubt die Intensitätsfunktion $I(s)$ unter kleinen Streuwinkeln Aussagen über die Gestalt der streuenden Partikel, Informationen über atomare Abstände sind in ihr nicht enthalten. Die entscheidende Strukturinformation stellt die mittlere Differenzelektronendichte $\Delta\rho(r)$, d.h. die Differenz zwischen der mittleren Elektronendichte des gelösten Partikels $\rho(r)$ und der mittleren Elektronendichte $\rho_{LM}(r)$ des Lösungsmittels, dar.

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_{LM} \quad (\text{Gl. 25})$$

Die von der Probe gestreute Intensität wird winkelabhängig detektiert und gegen den Streuvektor s aufgetragen. Die Definition des Streuvektors ist in Abbildung 5 dargestellt.

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Gl. 26})$$



*Abb. 5 – Definition des Streuvektors
(O: Probe, S_0 : Primärstrahl, S: gestreute Strahlung)*

Die Verwendung des Streuvektors s mit der Dimension einer reziproken Länge anstelle des in der Weitwinkelstreuung gebräuchlicheren Streuwinkels 2θ bietet dabei unter anderem den Vorteil einer wellenlängenunabhängigen Auftragung.

Die gestreute Intensität $I(s)$ ist über eine Fourier-Transformation mit der Gestalt der streuenden Partikel in Form der Paarverteilungsfunktion $P(r)$ verbunden, die wiederum aus der Elektronendichte $\rho(r)$ berechnet werden kann.

$$I(s) = \Im[P(r)] \quad (\text{Gl. 27})$$

$$I(s) = 4\pi \int_0^\infty P(r) \frac{\sin(2\pi rs)}{2\pi rs} dr \quad (\text{Gl. 28})$$

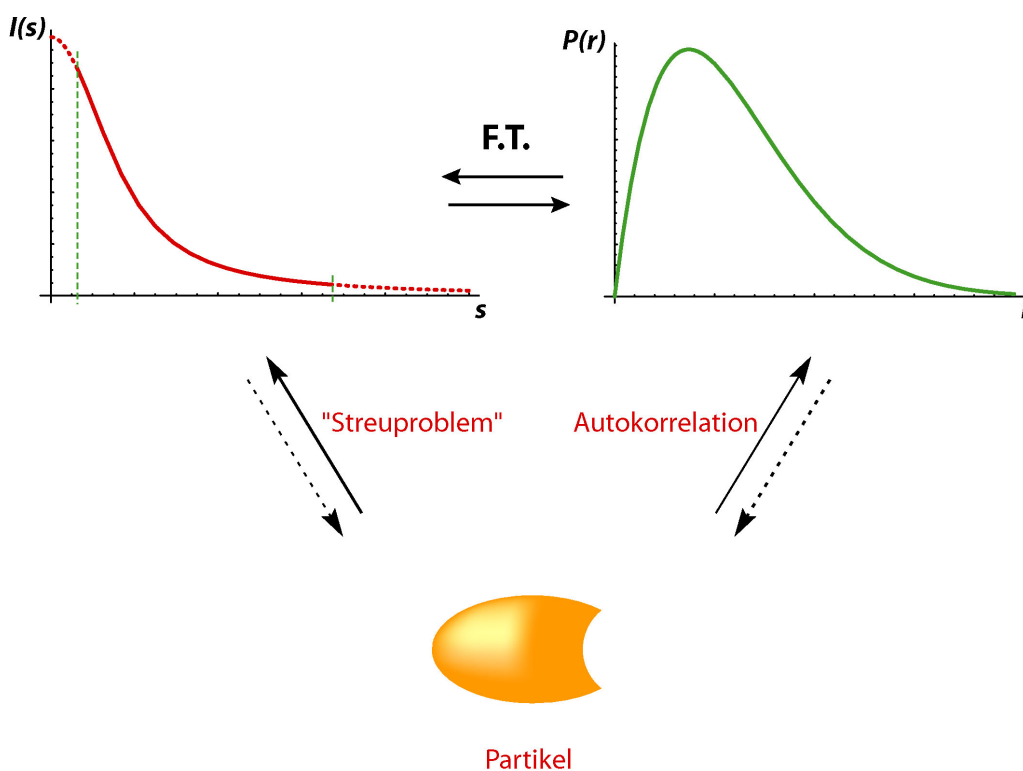


Abb. 6 – Streuproblem

Die direkte Berechnung der Paarverteilungsfunktion $P(r)$ aus der experimentell bestimmten Intensitätsfunktion $I(s)$ wird durch apparative Einschränkungen erschwert. Während $I(s)$ experimentell nur über einen begrenzten Winkelbereich zugänglich ist, erfordert die Fourier-Transformation die Integration von $I(s)=0$ bis $I(s)=\infty$ und macht damit die Einführung von Näherungen erforderlich.

Die Streuintensität bei SAXS-Messungen in Lösung setzt sich zusammen aus den Summen der Streubeträge der einzelnen Partikel und dem Betrag der interpartikulären Interferenzen.

$$I(s) = \sum I(\text{Einzelpartikel}) + \sum I(\text{interpartikuläre Interferenz}) \quad (\text{Gl. 29})$$

Der Interferenzterm ist bei hohen Partikelkonzentrationen nicht zu vernachlässigen, verschwindet aber bei zunehmender Verdünnung. In der Praxis ist daher oft die Messung von Konzentrationsreihen und die Extrapolation für den Grenzfall unendlicher Verdünnung erforderlich.

2.4.2.2. Streukurven für besondere Partikelformen

Für besondere Partikelformen kann nach A. Guinier [71] unter der Voraussetzung einer statistischen Verteilung und Orientierung der gelösten Partikel die Streufunktion durch Näherungsformeln beschrieben werden.

Für ein System kugelförmiger Partikel im Grenzfall unendlicher Verdünnung und unter Annahme einer einheitlichen Partikelgröße kann die Intensitätsfunktion $I(s)$ gemäß Gleichung 30 angenähert werden.

$$I(s) \cong N^2 \exp\left[-\frac{4}{3} \pi^2 R_G^2 s^2\right] \quad (\text{Gl. 30})$$

Der entscheidende Strukturparameter ist damit der Gyrationradius R_G der streuenden Partikel, der im allgemeinen Fall nach Gleichung 31 aus der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ erhalten werden kann.

$$R_G^2 = \frac{\int \rho(r_i) r_i^2 dV_i}{\int \rho(r_i) dV_i} \quad (\text{Gl. 31})$$

Im Fall starrer Stäbchen mit einer Länge L und einem Durchmesser R wird unter der Voraussetzung $L \gg R$ das Streuverhalten des Stabquerschnitts entscheidend. Die Streuintensität des Stabquerschnitts $I_Q(s)$ wird durch das Produkt aus Streuvektor s und Streuintensität $I(s)$ gegeben (Gl. 32).

$$I_Q(s) = s I(s) \quad (\text{Gl. 32})$$

Nach Guinier gilt für die Streuintensität des Stabquerschnitts in erster Näherung die folgende Beziehung 33, in der $R_{G,Q}$ den Gyrationradius des Querschnitts darstellt.

$$I_Q(s) \cong \exp[-2\pi^2 R_{G,Q}^2 s^2] \quad (\text{Gl. 33})$$

2.4.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der Differentialkalorimetrie (DSC) handelt es sich um ein thermisches Analyseverfahren, welches Aussagen über das thermodynamische Verhalten der untersuchten Substanzen ermöglicht. Neben Phasenumwandlungen wie Schmelz- oder Kristallisationsprozessen können auch kinetische Phänomene wie Glasübergänge untersucht werden.

Die Messungen erfolgen durch die Detektion der Energieaufnahme oder -abgabe der Probe beim definierten Aufheizen und Abkühlen. Die resultierende Messkurve entspricht der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur.

Für die DSC-Messungen in dieser Arbeit wurde ein Mettler Toledo DSC821^e Differentialkalorimeter verwendet.

2.4.4. Optische Spektroskopie

Die elektronische Anregung durch elektromagnetische Strahlung erfordert bei organischen Molekülen Anregungsenergien im Bereich des sichtbaren (VIS) oder ultravioletten (UV) Bereich des Spektrums, so dass durch UV/VIS- und Photolumineszenz-Spektroskopie die Untersuchung und Charakterisierung elektronisch angeregter Zustände ermöglicht wird.

Die Lage der Energieniveaus ist von der Struktur des jeweiligen Moleküls und Wechselwirkungen mit seiner Umgebung abhängig. Die Absorption eines Photons und die damit verbundene elektronische Anregung führt zur Bildung eines Excitons, eines angeregten Elektronen-Loch-Paares, dessen Relaxation in den elektronischen Grundzustand auf verschiedenen Wegen erfolgen kann. Der Übergang in den Grundzustand unter Emission eines Photons bei Beibehaltung der Spinmultiplizität wird als Fluoreszenz bezeichnet. Da der Emission meist eine strahlungslose Relaxation innerhalb des angeregten Zustands vorgelagert ist, erfolgt die Fluoreszenz im Vergleich zur Anregung bei niedrigeren Energien. Alternativ zu strahlenden Prozessen kann der Übergang in den Grundzustand auch strahlungslos über die Anregung von Rotations- oder Vibrationsfreiheitsgraden erfolgen.

Zur Messung von Absorptionsspektren wurde ein Perkin-Elmer Lambda 9 Spektrometer eingesetzt. Die Aufnahme der Photolumineszenzspektren erfolgte mit Hilfe eines Shimadzu-Spectrofluorometers des Typs RF1502.

3. Modellsysteme

3.1. Poly(vinylquaterphenylene)

Die in dieser Arbeit untersuchten Poly(vinylquaterphenylene) lassen sich als Homologe des Polystyrols beschreiben, in denen der Phenylsubstituent des Styrols durch einen Quaterphenyl-Substituenten ersetzt ist.

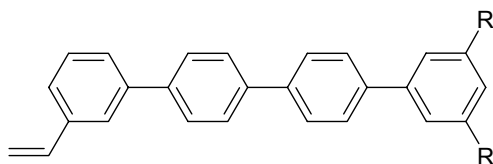


Abb. 7 – Vinylquaterphenyl-Monomer

Die meta-Position der Vinylgruppe im Monomer und die Substituenten am endständigen Phenylring sind aus Gründen der Löslichkeit erforderlich [10]. Unsubstituierte para-Vinyl-oligophenyle sind nur schlecht löslich. Die Polymerisation erfolgt über einen radikalischen Mechanismus, so dass für die resultierenden Polymere eine ataktische Konfiguration mit kopf-schwanz-verknüpften Wiederholungseinheiten angenommen werden kann.

Zur Untersuchung des Einflusses der endständigen Substituenten auf strukturelle, elektronische und dynamische Eigenschaften der Polymere werden die unten aufgeführten Modellsysteme betrachtet.

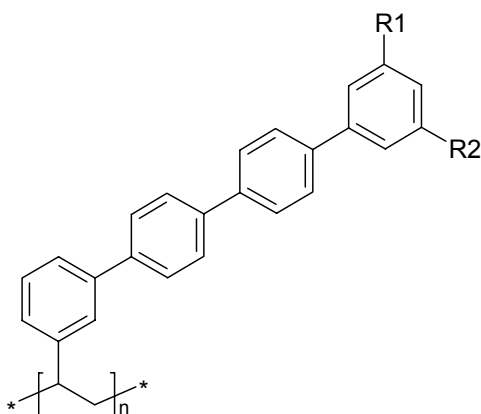
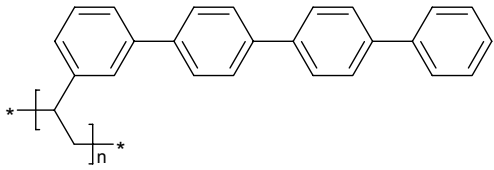
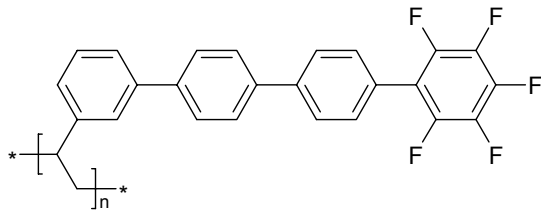
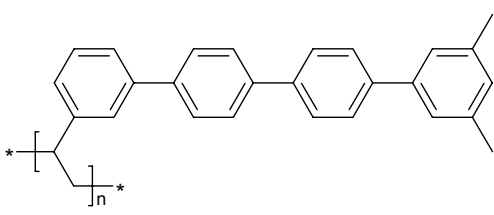
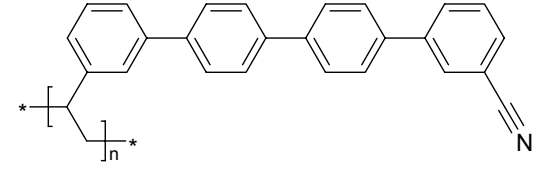
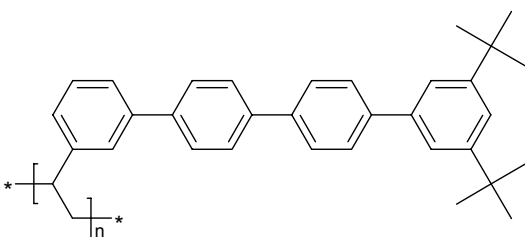
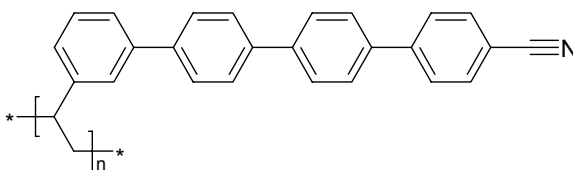
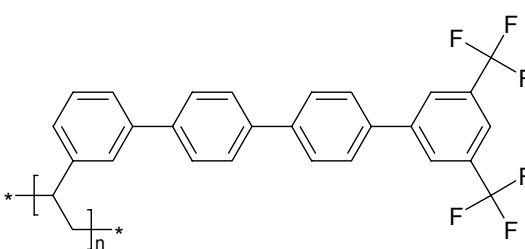
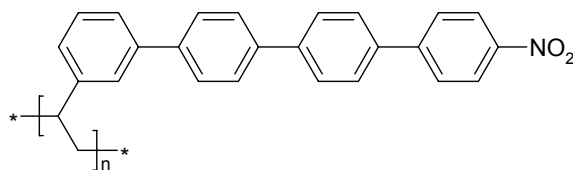


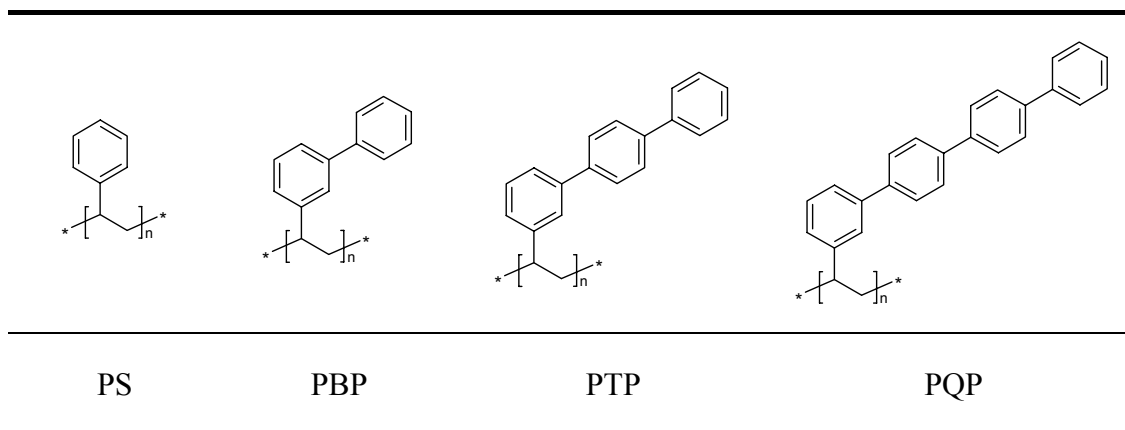
Abb. 8 – Poly(vinylquaterphenylen)

R1, R2
-H
-CH ₃
-C ₄ H ₉
-CF ₃
-F
-CN
-NO ₂

 <p>PQP</p>	 <p>F₅-PQP</p>
 <p>Me-PQP</p>	 <p>m-CN-PQP</p>
 <p>TB-PQP</p>	 <p>p-CN-PQP</p>
 <p>CF₃-PQP</p>	 <p>NO₂-PQP</p>

Tab. 3 – Poly(vinylquaterphenylene)

Die Kombination aus flexiblem Kettenrückgrat und starren lateralen Oligophenyl-Substituenten lässt einen Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Polymere vermuten. Dies wird anhand von Simulationen einer homologen Reihe von Poly(vinyloligophenylenen), ausgehend vom Polystyrol bis hin zum Poly(vinylquaterphenylen) untersucht.



Tab. 4 – Poly(vinylquaterphenylene)

Die experimentelle Charakterisierung der Monomere und Polymere erfolgt anhand einiger ausgewählter Proben, die in der Arbeitsgruppe Heitz von Uwe Zimmermann im Rahmen seiner Doktorarbeit synthetisiert wurden [10].

3.2. Verwendete Abkürzungen

PS	Polystyrol	Poly(vinyl-benzol)
PBP	Polybiphenyl	Poly(3-vinyl-biphenyl)
PTP	Polyterphenyl	Poly(3-vinyl-[1,1';4',1'']terphenyl)
PQP	Quaterphenylen	Poly(3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)
Me-PQP	Methyl-Quaterphenylen	Poly(3''',5'''-dimethyl-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)
TB-PQP	tert-Butyl-Quaterphenylen	Poly(3''',5'''-di-tert-butyl-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)
CF ₃ -PQP	CF ₃ -Quaterphenylen	Poly(3''',5'''-bis-trifluoromethyl-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)
F ₅ -PQP	F ₅ -Quaterphenylen	Poly(2''',3''',4''',5''',6'''-pentafluoro-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)
m-CN-PQP	meta-CN-Quaterphenylen	Poly(3'''-cyano-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)
p-CN-PQP	para-CN-Quaterphenylen	Poly(4'''-cyano-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)
NO ₂ -PQP	NO ₂ -Quaterphenylen	Poly(4'''-nitro-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl)

Tab. 5 – Verwendete Abkürzungen

4. para-Oligophenyle – Strukturen und elektronische Eigenschaften

Die interessanten optischen und elektronischen Eigenschaften der Poly(vinylquaterphenylene), wie zum Beispiel die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, werden in entscheidendem Maße durch die lateral angebundenen p-Oligophenyl-Gruppen beeinflusst. Die endständige Substitution dieser Seitengruppen ist aus Gründen der Löslichkeit der Monomere zur Polymerisation erforderlich [9]. Ein Einfluss dieser Substituenten auf die Eigenschaften und elektronische Struktur des p-Oligophenyl-Systems ist anhand erster experimenteller Untersuchungen erkennbar [10]. Im folgenden Kapitel soll der Einfluss dieser terminalen Substituenten auf Geometrie und elektronische Eigenschaften der Poly(vinylquaterphenylene) durch quantenmechanische Berechnungen an Modellen einzelner Wiederholungseinheiten der Polymere untersucht werden.

4.1. Eigenschaften im Grundzustand

Die Analyse von Struktur und Eigenschaften der p-Oligophenyle im elektronischen Grundzustand erfordert die Geometrieoptimierung der Modellsysteme. Quantenmechanische Berechnungen und Geometrieoptimierungen sind bei relativ großen Modellsystemen, wie den substituierten Poly(vinylquaterphenylenen), mit einem signifikanten Rechenaufwand verbunden. Bedingt durch die Systemgröße sind so nur Berechnungen an einzelnen und isolierten Oligophenyl-Molekülen mit vertretbarem Zeitaufwand realisierbar.

Die verwendeten Modellsysteme basieren auf den in Kapitel 3 vorgestellten Monomeren. Die Vinylgruppe der Monomere wird jedoch durch einen 2-Propylrest ersetzt, der das aliphatische Kettenrückgrat besser repräsentiert. Die Verwendung des Monomers als Modell ist nicht sinnvoll, da der Vinylrest durch Resonanzeffekte eine Störung des Oligophenyl-Gerüsts bewirken kann.

Strukturuntersuchungen an Poly(paraphenylene) [72] lassen für das p-Oligophenyl-System eine gegenseitige Verdrehung der Phenylringe entlang der Phenyl-Phenyl-Verbindungsachse erwarten. Obwohl davon ausgegangen werden kann, dass in der Realität keine Korrelation der Torsionswinkel untereinander vorliegt, wurden für die Oligophenyl-Modelle aus Symmetriegründen alternierende Torsionswinkel gewählt.

Die Geometrieoptimierung der Modellsysteme erfolgt unabhängig voneinander durch Hartree-Fock-Rechnungen und B3LYP-Dichtefunktionalrechnungen. Als Basissatz wird bei beiden Methoden der 6-31G(d)-Split-Valence-Basissatz nach J. Pople [73] verwendet, der bei quantenmechanischen Berechnungen mittelgroßer organischer Moleküle breite Anwendung findet. Der entscheidende Vorteil des Dichtefunktionalansatzes liegt in der Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten, die bei delokalisierten Systemen eine bedeutende Rolle spielen können, durch ein empirisches Austausch-Korrelationsfunktional [24]. Der Einsatz klassischer korrelierter quantenmechanischer Verfahren scheidet durch die Größe der Oligophenyl-Modelle und den damit verbundenen Rechenaufwand aus. Die benötigte Rechenzeit für Dichtefunktionalrechnungen ist dagegen nur um etwa Faktor zwei größer als beim Hartree-Fock-Verfahren.

4.1.1. Geometrien

Auffälligstes geometrisches Merkmal aller optimierter Geometrien ist die ausgeprägte Verdrillung der Oligophenyl-Gruppen entlang ihrer Hauptachse. Der Torsionswinkel zwischen benachbarten Phenylringen beträgt etwa 35° - 40° . Dieser Twist ist das Resultat zweier konkurrierender Effekte. Während die maximale Stabilisierung des konjugierten π -Elektronensystems durch Delokalisation in einer planaren Geometrie erreicht würde, führt eine solche Konformation zu starken sterischen Wechselwirkungen zwischen den ortho-ständigen Wasserstoffatomen benachbarter Phenylringe. Diese sterische Spannung kann durch eine Verdrillung entlang der Phenyl-Phenyl-Verbindungsachse reduziert werden. Die Delokalisation des π -Elektronensystems wird dabei erheblich gestört, bleibt jedoch insgesamt erhalten.

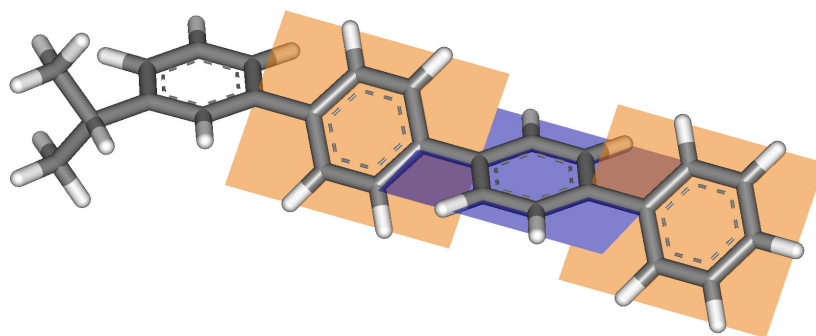


Abb. 9 – Verdrillung der Phenylringe

Die mittleren Phenyl-Phenyl-Torsionswinkel sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Verdrillung ist weitgehend unabhängig von Länge und Substitution des Oligophenyl-Systems. Innerhalb der substituierten Quaterphenyle stellt nur das F_5 -PQP-Modellmonomer eine Ausnahme dar. Die Fluoratome in *ortho*-Position des endständigen Phenylrings erhöhen die sterischen Spannung und bewirken damit eine Vergrößerung der terminalen Phenyl-Phenyl-Torsion um etwa 8° .

Name	Torsionswinkel, [°]	Torsionswinkel, [°]
	HF/6-31G(d) ¹	B3LYP/6-31G(d)
PQP	44,2	36,5
Me-PQP	44,3	36,9
TB-PQP	44,7	36,8
CF ₃ -PQP	44,3	36,5
F ₅ -PQP	44,4 (52,3)*	36,6 (42,2)*
p-CN-PQP	44,1	36,1
m-CN-PQP	44,4	36,7
NO ₂ -PQP	44,0	36,0

Tab. 6 – Torsionswinkel der Modellmonomere, * terminale Torsion bei F₅-PQP

¹ Anmerkung: Nomenklatur von ab initio Rechnungen

Die Kennzeichnung von ab initio Rechnungen erfolgt durch die Angabe der verwendeten Modellchemie. Die Kombination aus Methode und Basissatz wird durch das Zeichen „/“ getrennt. Das Kürzel HF/6-31G(d) bezeichnet demnach eine Hartree-Fock-Berechnung unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes. Sofern nicht explizit anders angegeben, bezieht sich diese Modellchemie auf Energie und Geometrie des betrachteten Systems. Erfolgt die Berechnung von Energie und Geometrie unter Verwendung unterschiedlicher theoretischer Modelle, so werden diese in der Form „Energiediagnostik // Geometriemodell“ angegeben. Die Bezeichnung „B3LYP/6-31G(d) // HF/6-31G(d)“ beschreibt also eine Dichtefunktional-(Energie)-Berechnung auf Grundlage einer Hartree-Fock-Geometrie.

Auffällig sind die großen Unterschieden zwischen Hartree-Fock- und Dichtefunktional-Resultaten: Die B3LYP-Torsionswinkel sind im Mittel um etwa 8° kleiner als die entsprechenden Hartree-Fock-Werte. Eine naheliegende Erklärung für diesen Effekt ist die Zunahme der π - π -Überlappung durch die Berücksichtigung von Korrelationseffekten durch den Dichtefunktionalansatz. Allerdings zeigt der Vergleich mit höherkorrelierten quantenmechanischen Verfahren und experimentellen Daten bei kleineren Modellsystemen, dass die Austausch-Korrelations-Funktionale aller gängigen Dichtefunktionalmethoden zu einer Überbewertung der π - π -Überlappung neigen [74]. Daher kann es davon auszugehen, dass die SCF-Torsionswinkel hier eher der Realität entsprechen.

Die Bindungsabstände werden von beiden Methoden gleich gut beschrieben. Der mittlere C-C-Abstand innerhalb der einzelnen Phenylringe beträgt $1,40 \text{ \AA}$, ein für aromatische Kohlenstoffbindungen typischer Wert. Der $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ -Bindungsabstand zwischen benachbarten Phenylringen liegt mit $1,48 \text{ \AA}$ zwischen dem einer C-C-Doppel- ($1,38 \text{ \AA}$) und C-C-Einfachbindung ($1,54 \text{ \AA}$). Dieser Wert ist vergleichbar dem durch Konjugation verkürzten C-C-Einfachbindungsabstand im *trans*-Butadien. Dies belegt, dass trotz der gegenseitigen Verdrillung der Phenylringe die Konjugation über das gesamte Oligophenyl-System erhalten bleibt.

4.1.2. Bindungsverhältnisse und Grenzorbitale

Zur Analyse der Bindungsverhältnisse und Diskussion der elektronischen Eigenschaften der p-Oligophenyl-Modelle ist die Betrachtung der Grenzorbitale hilfreich. Experimentelle Untersuchungen an substituierten Poly(vinylquaterphenylenen) zeigen, dass durch die Einführung geeigneter Substituenten die HOMO und LUMO-Lagen stark beeinflusst werden können. [75]

Die berechneten Orbitalenergien der p-Oligophenyl-Wiederholungseinheiten basieren auf dem Modell isolierter Moleküle im Vakuum. Wechselwirkungen mit einer umgebenden Matrix bleiben unberücksichtigt. Den Absolutwerten liegt die gesamte elektronische Energie der Modellsysteme zu Grunde, so dass nur die Betrachtung relativer Energien, wie zum Beispiel des Grenzorbitalabstandes, sinnvoll ist. Über die für elektrooptische Anwendungen wichtigen Parameter wie die Lage der Grenzorbitale relativ zu möglichen Elektrodenmaterialien können keine Aussagen getroffen werden.

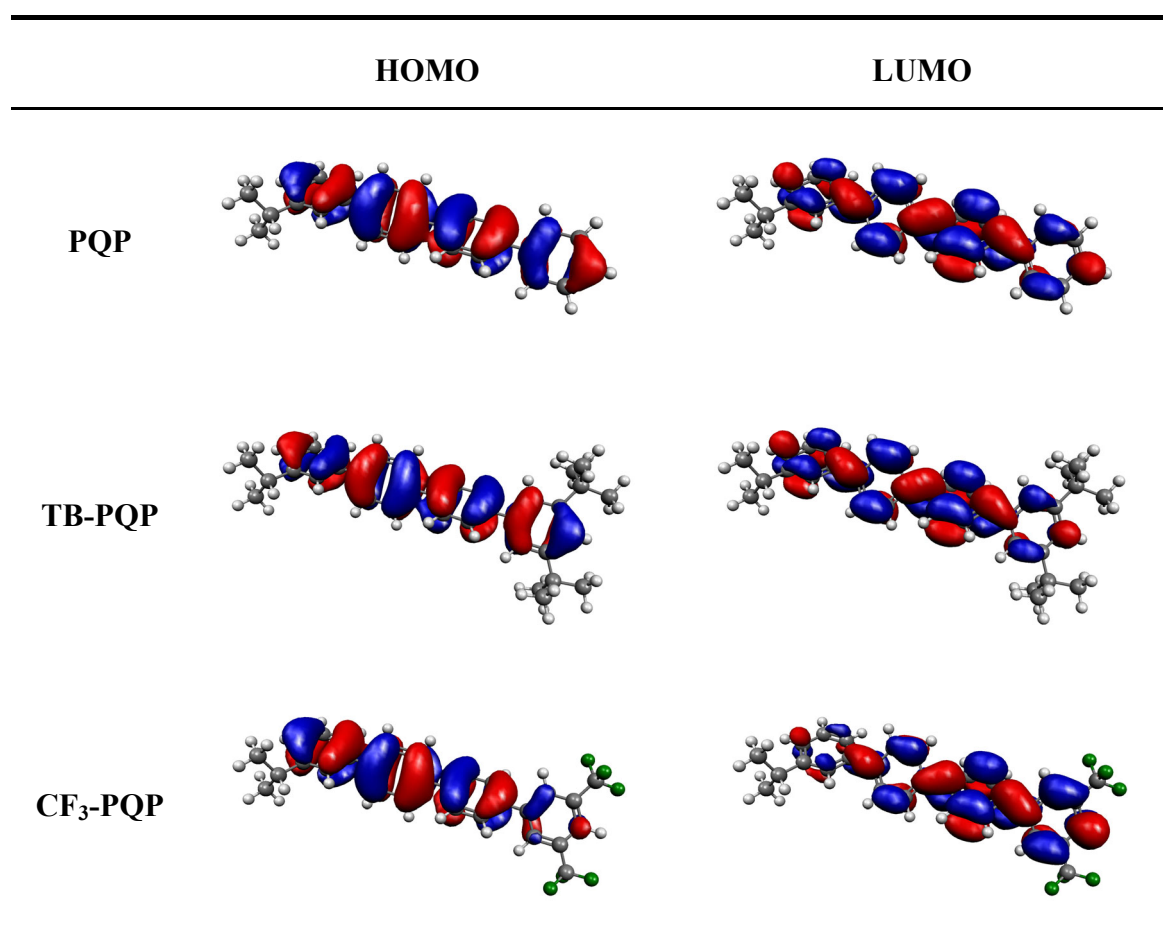


Abb. 10 – Grenzorbitale der Quaterphenyle

Die in Abbildung 10 für einige typische Modellmonomere dargestellten Grenzorbitale zeigen ein für delokalisierte p-Elektronensysteme typisches Bild. Beide Orbitale haben überwiegend p-Charakter. Das höchste besetzte Orbital (HOMO) ist durch Knotenebenen bezüglich der $C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Phenyl}}$ -Bindungen antibindend. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) weist hier eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf.

Die Grenzorbitale der terminal unsubstituierten Modelle (PBP, PTP, PQP) sind spiegelsymmetrisch bezüglich des Oligophenyl-Systems. Die Einführung aliphatischer Substituenten am terminalen Phenylring stört diese Symmetrie nicht nennenswert. Substituenten mit Akzeptorwirkung stören diese Symmetrie. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im HOMO wird hier vom terminalen Phenylring weg in Richtung Kettenrückgrat verlagert, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im LUMO verschiebt sich in Richtung des substituierten terminalen Phenylrings.

4.1.2.1. Abstand HOMO/LUMO

Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO (HOMO-LUMO-Gap) entspricht der minimalen elektronischen Anregungsenergie des Systems, die experimentell durch UV/VIS-Spektroskopie oder elektrochemische Verfahren wie der Cyclovoltammetrie ermittelt werden kann.

Die Konjugationslänge des delokalisierten π -Elektronensystems steigt mit der Anzahl der Phenylringe an. Mit zunehmender Länge des p-Oligophenyl-Systems nimmt der Grenzorbitalabstand ab. Dies kann durch Berechnung der Orbitallagen an einer Reihe von p-Oligophenyl-Modellen mit einer zunehmenden Anzahl von Phenylringen gezeigt werden. Die dazu verwendeten Modellsysteme wurden mit Hilfe der aus den SCF-Geometrieoptimierungen gewonnenen Strukturparameter aufgebaut und die Orbitalenergien mit HF- und B3LYP-Single-Point-Rechnungen ermittelt.

In Abbildung 11 sind die HOMO-LUMO-Abstände für eine homologe Reihe von p-Oligophenyl-Modellen mit bis zu acht Phenylringen dargestellt. Die grafische Auftragung macht deutlich, dass der Grenzorbitalabstand mit zunehmender Konjugationslänge zunächst stark abnimmt, ab einer Anzahl von 4 bis 5 Phenylringen aber annähernd konstant bleibt.

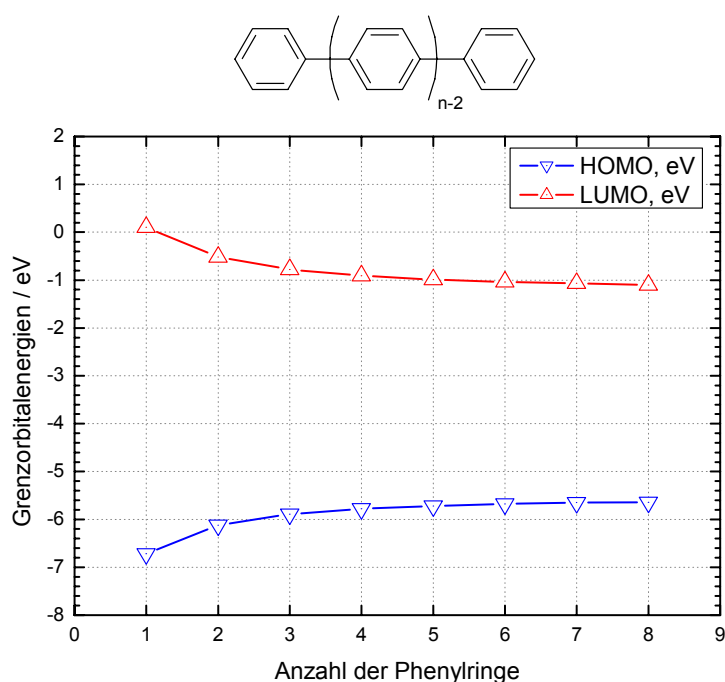
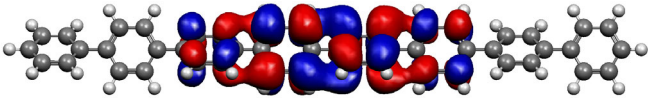
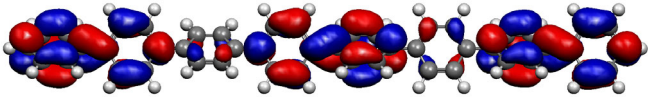
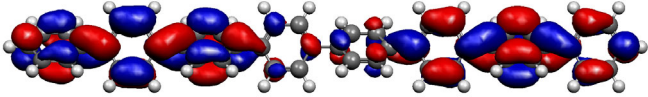
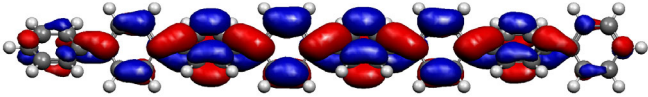
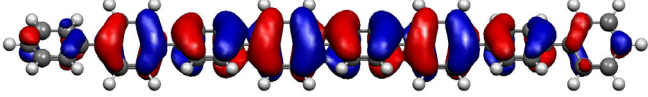
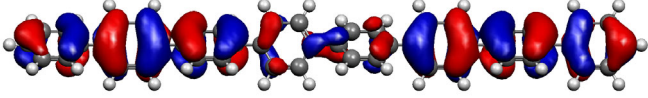
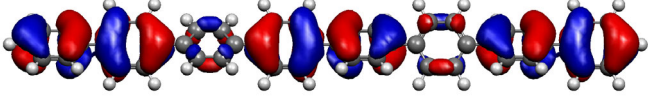
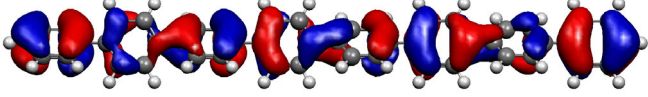


Abb. 11 – Grenzorbitale der p-Oligophenylene

Die Grenzorbitale der p-Oligophenylene sowie alle ihnen energetisch naheliegenden Molekülorbitale haben reinen π -Charakter. In Tabelle 7 sind die jeweils 4 höchsten besetzten und unbesetzten Orbitale eines π -Oligophenylens mit 8 Phenylringen (PPP8) abgebildet.

Orbital	Energie, [eV] B3LYP/6-31G(d)	Orbital
LUMO+3	-0,14	
LUMO+2	-0,51	
LUMO+1	-0,86	
LUMO	-1,10	
HOMO	-5,64	
HOMO-1	-5,84	
HOMO-2	-6,15	
HOMO-3	-6,51	

Tab. 7 – Grenzorbitale von PPP8

Die berechneten Grenzorbinalenergien der unterschiedlich substituierten Poly(vinylquaterphenylen)-Modellmonomere sind in Tabelle 8 aufgelistet. In Tabelle 9 sind die HOMO-LUMO-Abstände zusammen mit experimentellen Ergebnissen aus Cyclovoltammetrie (CV) und UV/VIS-Spektroskopie [10] zusammengestellt.

	HF/6-31G(d) , [eV]			B3LYP/6-31G(d) , [eV]			B3LYP/6-31G(d)// HF/6-31G(d) , [eV]		
	HOMO	LUMO	ΔE	HOMO	LUMO	ΔE	HOMO	LUMO	ΔE
PQP	-7,60	2,57	10,17	-5,60	-1,18	4,42	-5,75	-0,94	4,81
Me-PQP	-7,56	2,61	10,16	-5,55	-1,12	4,43	-5,69	-0,89	4,80
TB-PQP	-7,56	2,63	10,19	-5,55	-1,12	4,43	-5,70	-0,88	4,82
CF₃-PQP	-7,91	2,11	10,01	-5,89	-1,63	4,26	-6,01	-1,36	4,64
F₅-PQP	-7,94	2,19	10,12	-5,85	-1,51	4,35	-5,98	-1,21	4,77
p-CN-PQP	-7,88	1,91	9,78	-5,87	-1,80	4,07	-6,00	-1,57	4,44
m-CN-PQP	-7,85	2,17	10,02	-5,85	1,58	7,42	-5,98	-1,37	4,61
NO₂-PQP	-7,93	1,43	9,36	-5,92	-2,44	3,47	-6,03	-2,17	3,86

Tab. 8 – Grenzorbinalenergien der Quaterphenyl-Modelle

	HF/ 6-31G(d) [eV]	B3LYP/ 6-31G(d) [eV]	B3LYP/6-31G(d)// HF/6-31G(d) [eV]	UV/VIS	
				[eV]	[nm]
PQP	10,17	4,42	4,81	-	-
Me-PQP	10,16	4,43	4,80	4,13	300
TB-PQP	10,19	4,43	4,82	4,13	300
CF₃-PQP	10,01	4,26	4,64	4,13	300
F₅-PQP	10,12	4,35	4,77	-	-
p-CN-PQP	9,78	4,07	4,44	4,09	303
m-CN-PQP	10,02	7,42	4,61	4,09	303
NO₂-PQP	9,36	3,47	3,86	3,69	336

Tab. 9 – HOMO-LUMO Abstände: Simulation und experimentelle Daten

Auffällig ist hier wie oben bei den p-Oligophenylen die große Diskrepanz zwischen Hartree-Fock- und Dichtefunktional-Ergebnissen. Während die Dichtefunktionalrechnungen sehr gut mit den experimentell bestimmten HOMO-LUMO-Abständen übereinstimmen, sind die aus den SCF-Rechnungen ermittelten Abstände deutlich größer. Teilweise übersteigen die SCF-Resultate die DFT-Werte um Faktor zwei.

Die bei den B3LYP-Geometrien geringere Verdrillung des p-Oligophenylensystems scheidet als Grund für diese Diskrepanz aus. Die Torsionswinkeldifferenz von 8° ist bei weitem nicht ausreichend, um den beobachteten Effekt zu erklären. B3LYP-Single-Point-Energieberechnungen auf Basis der SCF-Geometrien belegen dies. Verglichen mit den B3LYP//B3LYP-Werten sind trotz der größeren Phenyl-Phenyl-Torsionswinkel die HOMO-LUMO-Abstände der B3LYP//HF-Singlepoints nur geringfügig vergrößert. Das Dichtefunktional-Verfahren liefert damit im Vergleich zu den SCF-Resultaten trotz der schlechteren Molekülgeometrien eine wesentlich realistischere Beschreibung der energetischen Verhältnisse.

Innerhalb der substituierten Quaterphenyle zeigen die aliphatischen Substituenten keinen nennenswerten Einfluss auf den HOMO-LUMO-Abstand. Ein Effekt der als induktiver Akzeptoren wirkenden Substituenten $-F$ und $-CF_3$ kann ebenfalls nicht beobachtet werden. Bei den Nitro- und Cyano-Gruppen in para-Stellung bewirkt der mesomere Effekt der Substituenten eine Verkleinerung der Energiedifferenz, wobei der Effekt beim NO_2 -QP am stärksten ausgeprägt ist.

4.1.2.2. Elektronische Eigenschaften: Dipolmoment

Der Einfluss der terminalen Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften der p-Oligophenyl-Modelle zeigt sich unmittelbar bei Betrachtung der permanenten Dipolmomente. Die auf Basis des elektrostatischen Potentials berechneten Dipolmomente sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
	[Debye]	[Debye]
PQP	0,25	0,35
Me-PQP	0,34	0,31
TB-PQP	0,30	0,34
CF₃-PQP	4,05	4,12
F₅-PQP	3,20	2,89
p-CN-PQP	6,04	6,13
m-CN-PQP	5,50	5,47
NO₂-PQP	6,56	6,55

Tab. 10 - Dipolmomente

Während die aliphatisch substituierten und unsubstituierten Modellsysteme über praktisch kein permanentes elektrisches Dipolmoment verfügen, entsteht durch die endständige Einführung elektronenziehender Substituenten ein ausgeprägter Dipol entlang der Oligophenyl-Hauptachse. Die Größe des resultierenden Dipolmoments richtet sich nach der Art der zugrunde liegenden Wechselwirkung. Der Einfluss induktiv wirkender Substituenten wie –F oder –CF₃ auf das delokalisierte p-Elektronensystem des p-Oligophenyl-Gerüsts ist deutlich geringer als der Einfluss der zur Ausbildung von Resonanzstrukturen befähigten Nitro- und Cyano-Substituenten.

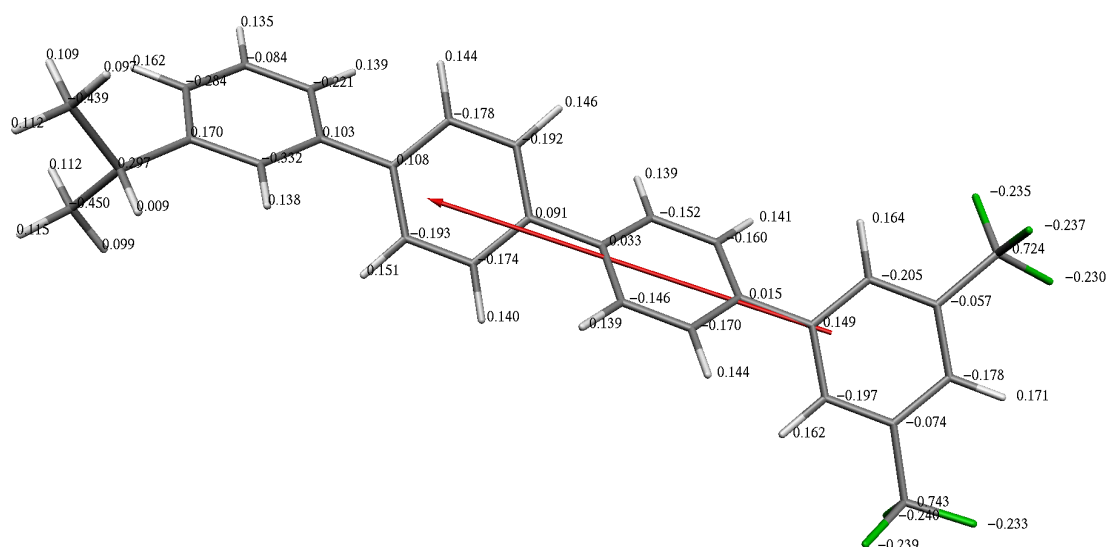


Abb. 12- Dipolmoment eines CF_3 -PQP Modellmonomers

4.1.2.3. Zusammenfassung:

Die quantenmechanischen Rechnungen zeigen, dass die Geometrie der Oligophenyl-Systeme weitgehend unabhängig von den Substituenten am terminalen Phenylring ist. Die in älteren Arbeiten [9] postulierte Vermutung, dass die stark erhöhte Löslichkeit der substituierten Quaterphenyle auf einer Störung der Molekülsymmetrie durch Verdrillung beruht, kann nicht bestätigt werden.

Endständige aliphatische Substituenten haben praktisch keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Modellsysteme. Die Wirkung elektronenziehender Substituenten ist stärker ausgeprägt, wobei hier klar zwischen induktiven und Resonanzeffekten unterschieden werden kann.

4.2. Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Poly(vinylquaterphenylene) werden durch das delokalisierte π -Elektronensystem der Quaterphenyl-Seitengruppen geprägt. Die Lagen der energetisch günstigsten UV/VIS-Absorptionsmaxima der verschiedenen substituierten Monomere wurden bereits in Tabelle 9 bei der Diskussion der HOMO-LUMO-Abstände aufgeführt.

Bei UV/VIS-Messungen in Lösung zeigen alle Poly(vinylquaterphenylene) bei einer Wellenlänge von ca. 300 nm eine intensive Absorption. Banden bei kleineren Wellenlängen werden nicht beobachtet, da hier die Absorption der verwendbaren Lösungsmittel stört.

Das Problem der Lösungsmittelabsorption lässt sich durch die Messung an dünnen Poly(vinylquaterphenylen)-Filmen umgehen, die durch Spincoating aus verdünnten Chloroform-Lösungen erhalten werden können. Im folgenden werden die resultierenden optischen Eigenschaften am Beispiel von Messungen an CF₃-PQP diskutiert.

4.2.1. Absorption und Photolumineszenz von CF₃-PQP

Das Absorptionsverhalten der CF₃-PQP-Monomere und –Polymere ist weitestgehend identisch. Außer einer für Polymere typischen Verbreiterung der Absorptionsbande sind keine signifikanten Unterschiede der Spektren, wie zum Beispiel eine Verschiebung des Absorptionsmaximum durch intramolekulare Wechselwirkungen benachbarter Seitengruppen, erkennbar.

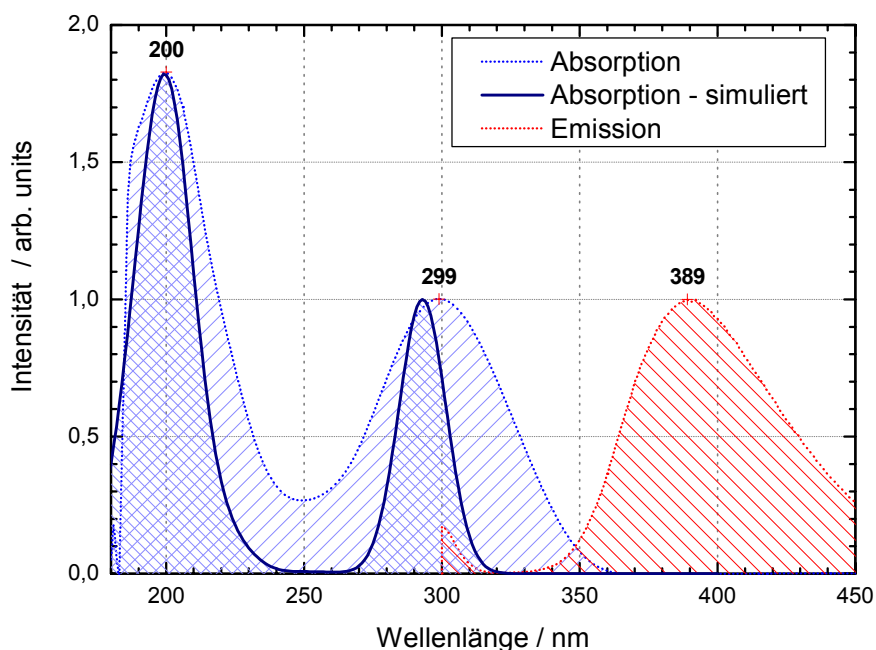


Abb. 13 - Absorption und Photolumineszenz von CF₃-PQP

Abbildung 13 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CF₃-PQP. Im UV/VIS-Spektrum sind zwei Absorptionsbanden zu beobachten. Neben der bereits aus Lösungsspektren bekannten niederenergetischen Bande bei 300 nm existiert eine zusätzliche intensivere Absorptionsbande am unteren Ende des erfassbaren Messbereichs bei einer Wellenlänge von 200 nm, einem Bereich, der in Lösungsspektren meist durch die Absorption des Lösungsmittels überdeckt wird.

Die sehr intensive blaue Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 400 nm kann auch bei Messungen in Lösung beobachtet werden. Die Messung von Anregungsspektren zeigt, dass der - der Fluoreszenzbande zugrundeliegende - Emissionsprozess aus der Absorption bei 300 nm gespeist wird.

4.2.2. Simulation von Absorptionsspektren

Die den Absorptionsbanden zugrundeliegenden elektronischen Übergänge können durch quantenmechanische Rechnungen an elektronisch angeregten Zuständen charakterisiert werden. Dazu existieren verschiedene Ansätze, die auf der Berechnung von Wechselwirkungen einzelner elektronisch angeregter Konfigurationen (Configuration Interaction) basieren. Die Berücksichtigung aller möglichen Konfigurationswechselwirkungen ist nur für kleinste Systeme möglich, so dass zur Behandlung realistischer Problemstellungen die Einführung von Näherungen, wie im einfachsten Fall die Beschränkung auf einfach angeregte Zustände, unbedingt erforderlich ist.

Ab initio Methoden wie CIS (Configuration Interaction – Single Excitations) [76] erfordern trotz dieser Näherungen die Verwendung großer Basissätze mit diffusen Orbitalfunktionen, um Resultate zu erzielen, anhand derer experimentelle Daten interpretiert werden können. Die Ergebnisse zeigen trotzdem meist erhebliche Abweichungen zu den experimentell bestimmten Werten, so dass der zur Berechnung der großen Quaterphenyl-Modelle benötigte Rechenaufwand nicht sinnvoll erscheint.

Eine Alternative zu ab initio-Methoden ist hier das in Gaussian 98 implementierte semiempirische ZINDO-1-Verfahren [32], das speziell zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände großer organischer Moleküle parametrisiert wurde. Trotz des im Vergleich zu allen ab-initio-Methoden extrem geringen Rechenaufwands ist die Qualität der Ergebnisse oft erstaunlich gut.

Die Berechnung der UV/VIS-Spektren erfolgt über Satz einfach angeregter Zustände, für den als Basis die jeweils 10 höchsten besetzten und niedrigsten virtuellen Molekülorbitale verwendet werden.

Die Intensität der berechneten Übergänge vom Grund- zum angeregten Zustand wird durch die dimensionslose Oszillatorstärke f beschrieben.

$$f = \left(\frac{8\pi^2}{3} \right) \left(\frac{m_e \nu}{hc^2} \right) |\mu_{ij}|^2 \quad (\text{Gl. 34})$$

Die Oszillatorstärke ist proportional zum Übergangsdipolmoment μ_{ij} . In Gleichung 34 bezeichnet ν die Frequenz des Übergangs, h die Planck-Konstante, m_e die Elektronen-Ruhemasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Oszillatorstärken um den Wert eins oder größer deuten auf sehr intensive Übergänge hin.

Die mit ZINDO-1 berechneten Spektren der substituierten Poly(vinylquaterphenylen)-Modellmonomere auf Basis der bereits diskutierten ab initio-Geometrien sind durch zwei intensive Übergänge gekennzeichnet. Die Analyse der einzelnen Orbitalbeiträge zeigt, dass es sich um reine π - π^* -Übergänge handelt. Die niederenergetische Bande wird überwiegend durch den HOMO-LUMO-Übergang hervorgerufen.

	Absorptionsmaxima, berechnet (ZINDO)		Absorptionsmaxima, experimentell	
	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
PQP	200	290	-	-
Me-PQP	203	290	-	300
TB-PQP	205	290	-	300
CF₃-PQP	200	293	200	299
F₅-PQP	200	301	-	-
p-CN-PQP	199	299	-	303
m-CN-PQP	199	292	-	303
NO₂-PQP	198	343	-	336

Tab. 11 – Absorptionsmaxima der Poly(vinylquaterphenylene)

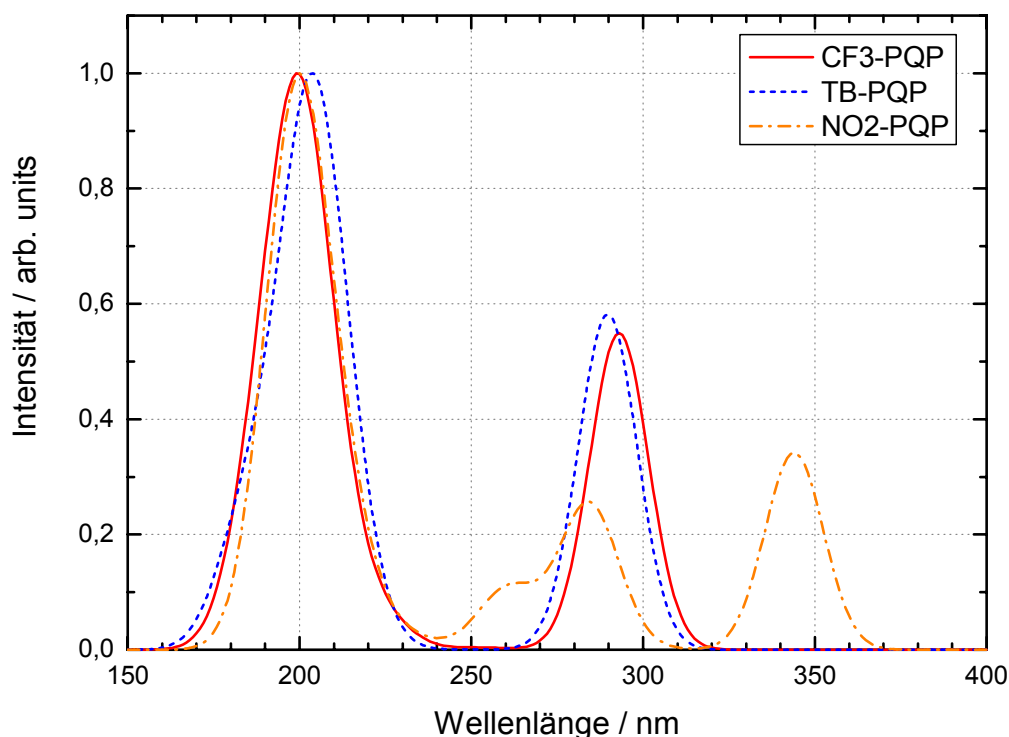


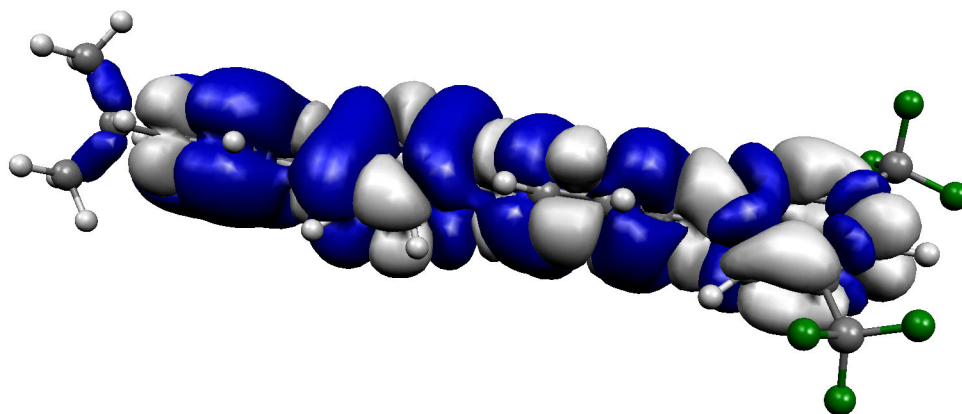
Abb. 14 – Berechnete Absorptionsspektren

Die berechneten Absorptionsmaxima sind zusammen mit den experimentellen Werten in Tabelle 11 zusammengestellt. Abbildung 14 zeigt die simulierten Spektren einiger ausgewählter Spezies. Die berechneten Absorptionsspektren stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Methode sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die Simulationen belegen, dass es sich bei der experimentell beobachteten höherenergetischen Bande um eine Absorption des Quaterphenyl-Systems und kein experimentelles Artefakt handelt.

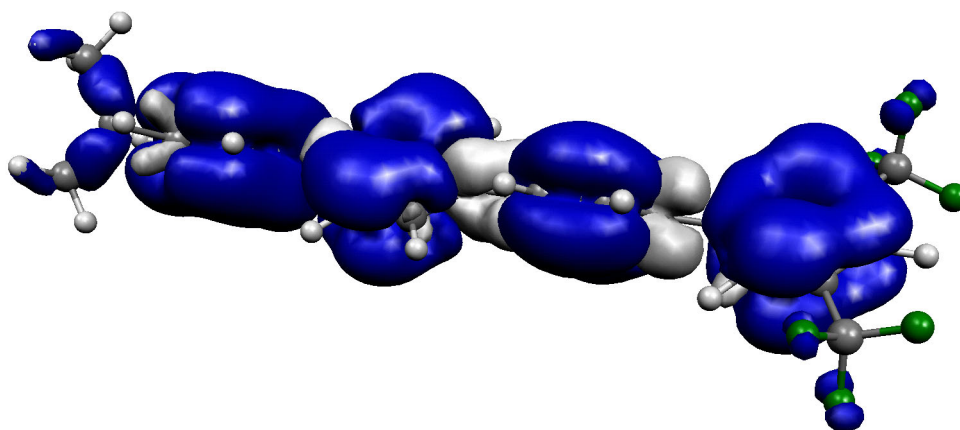
Die Lage der höherenergetischen Bande wird durch die Substituenten am terminalen Phenylring nicht beeinflusst. Bei der niederenergetischen Bande ist ein signifikanter Substituenteneffekt nur beim NO₂-PQP-Modellmonomer zu beobachten. Der Nitrosubstituent in der para-Stellung am terminalen Phenylring bewirkt eine Aufspaltung der Absorptionsbande und eine bathochrome Verschiebung um etwa 40 nm.

Das mit den Übergängen verbundene Übergangsdipolmoment kann auch über die Darstellung der Differenzelektronendichten, das heißt der Differenz der Elektronendichten von angeregtem Zustand und Grundzustand des Systems visualisiert werden. In Abbildung 15

sind Grafiken für die beiden intensiven Übergänge am Beispiel des CF₃-PQP-Modellmonomers dargestellt. Bereiche vergrößerter Elektronendichte sind weiß dargestellt, Bereiche mit verglichen zum Grundzustand erniedrigter Elektronendichte blau eingefärbt. Während der höherenergetische Übergang annähernd symmetrisch bezüglich des Quaterphenyl-Gerüsts verläuft, führt der niederenergetische Übergang zu einer deutlichen Verschiebung der Elektronendichte entlang der Quaterphenyl-Hauptachse.



Differenzelektronendichte für λ_2 (293 nm)



Differenzelektronendichte für λ_1 (200 nm)

Abb. 15 – CF₃-PQP – Differenzelektronendichte der berechneten Übergänge

Die intensive Fluoreszenz der Poly(vinylquaterphenylene) kann mit den beschriebenen quantenmechanischen Verfahren nicht direkt berechnet werden. Die verwendete ZINDO-Methode ermöglicht nur die Berechnung von Energien angeregter Zustände. Da keine Gradienten berechnet werden, sind keine Geometrieoptimierung, d.h. Relaxationen innerhalb der angeregten Zustände möglich.

Der der Fluoreszenz zugrundeliegende Emissionsprozess wird aus dem energetisch höheren der beiden beobachteten Absorptionsprozesse gespeist, der hauptsächlich dem HOMO-LUMO-Übergang entspricht. Als Ursache für die bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge um fast 100 nm relativ zur Absorption kann daher eine Schwingungsrelaxation innerhalb des angeregten Zustands angenommen werden. Wie bereits beschrieben ist das Quaterphenyl-LUMO im Gegensatz zum HOMO bezüglich der Phenyl-Phenyl'-Verbindungsachse bindend. Durch die Besetzung dieses Molekülorbitals im angeregten Zustand steigt die Bindungsordnung der Phenyl-Phenyl'-Bindung an, was zur Verkleinerung des entsprechenden Phenyl-Phenyl-Torsionswinkels führt. Diese schnelle (Torsions-)Schwingungsrelaxation führt damit zu einer planarerer Geometrie des angeregten Zustands, verbunden mit einer verstärkten Delokalisation des π -Elektronensystems.

4.3. Radikalanionen

Die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit der Poly(vinylquaterphenylene) macht die Materialien für elektrooptische Anwendungen interessant. Der Ladungstransport erfolgt dabei über die p-Oligophenylsubstituenten der Polymere durch einen Elektronen-Hopping-Mechanismus [7].

Das Einspeisen eines Elektrons in das energetisch tiefstliegende Molekülorbital, das LUMO des Systems, entspricht aus chemischer Sicht einer Reduktion unter Bildung eines Radikalanions. Analog zur optischen Anregung ist, eine genügend hohe Lebensdauer des Radikalanions vorausgesetzt, eine Geometrieänderung des Oligophenyl-Gerüsts zu erwarten.

Die quantenmechanische Berechnung solcher Radikalanionen ist mit ab initio Methoden problemlos möglich. Die entsprechenden Resultate werden im folgenden exemplarisch für ein CF₃-PQP-Modellmonomer diskutiert. Anders als bei den zuvor verwendeten Modellen wird hier aus Symmetriegründen auf den 2-Propyl-Substituenten am kettenrückgratseitigen Phenylring verzichtet. Die Punktsymmetrie des Modells wird dadurch von C₁ auf die Punktgruppe C₂ mit einer zweizähligen Drehachse entlang des Quaterphenyl-Gerüsts erhöht. Durch die damit verbundene Erhöhung der Orbitalsymmetrie wird der Zeitbedarf der ab initio Rechnungen stark reduziert.

Die optimierte Geometrie des Modells im neutralen Grundzustand entspricht den weiter vorne diskutierten Verhältnissen. Die Phenyl-Phenyl-Torsionswinkel auf HF/6-31G(d)-Niveau liegen auch hier in der Größenordnung von 45°.

Im korrespondierenden Radikalanion besetzt das zusätzliche Elektron das LUMO des Grundzustands. Dadurch wird analog zur optischen Anregung der Doppelbindungscharakter der Phenyl-Phenyl-Bindungen erhöht, was mit einer verstärkten Planarisierung des Quaterphenyl-Systems verbunden ist.

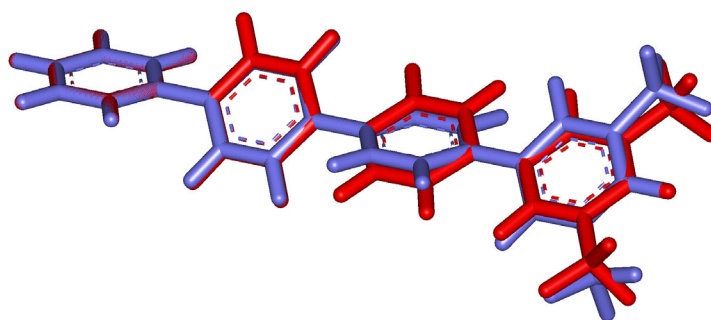


Abb. 16 - $\text{CF}_3\text{-PQP}$ - Geometrien von Grundzustand (blau) und Radikalanion (rot)

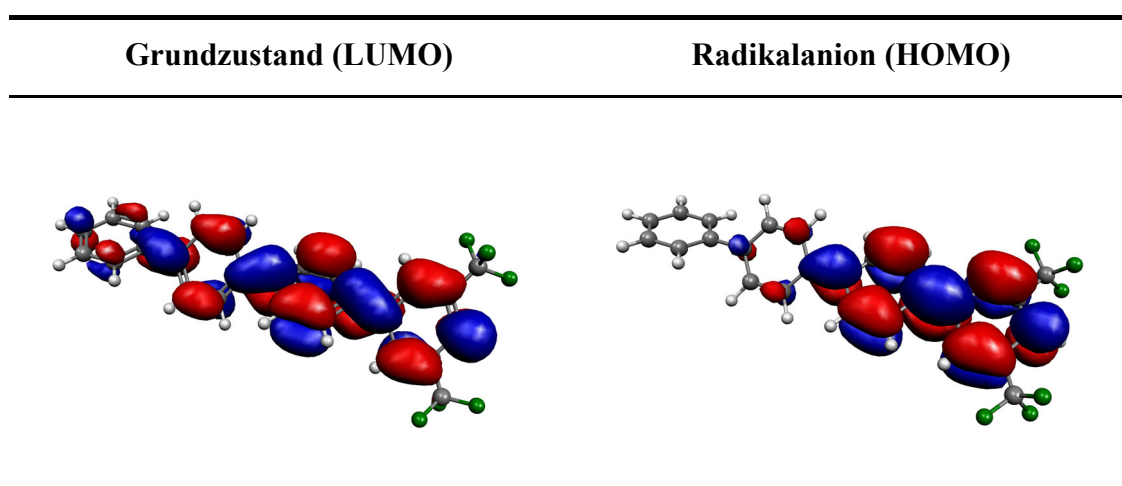
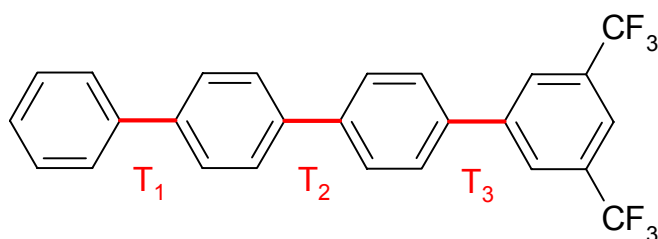


Abb. 17 – Grenzorbitale von Grundzustand und Radikalanion

Bedingt durch die elektronenziehenden Substituenten am terminalen Phenylring sind - wie bereits diskutiert - die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im LUMO asymmetrisch bezüglich des Quaterphenyl-Gerüsts. Dies spiegelt sich in den Phenyl-Phenyl-Torsionswinkeln des Radikalanions wieder. Während die beiden terminalen Ringe fast koplanar zueinander stehen, ist der Torsionswinkel T_1 zwischen den beiden „inneren“ Phenylringen relativ zur neutralen Spezies fast unverändert.



	Grundzustand	Radikalanion
T_1	44,6	47,2
T_2	43,8	22,7
T_3	44,5	4,8

Durch die zunehmende Delokalisation aufgrund der Verkleinerung der Phenyl-Phenyl-Torsionswinkel sind für das Radikalanion deutliche Änderungen im Absorptionsverhalten zu erwarten. Das mit ZINDO-1 berechnete UV/VIS-Spektrum zeigt verglichen mit den Spektren der neutralen Spezies einen völlig anderen Verlauf. Statt der intensiven Absorptionbande bei einer Wellenlänge um 300 nm treten nun zwei schwächere Absorptionsbanden bei Wellenlängen von 425 nm und 530 nm auf. Das Absorptionsmaximum wird damit vom ultravioletten in den sichtbaren Spektralbereich verschoben.

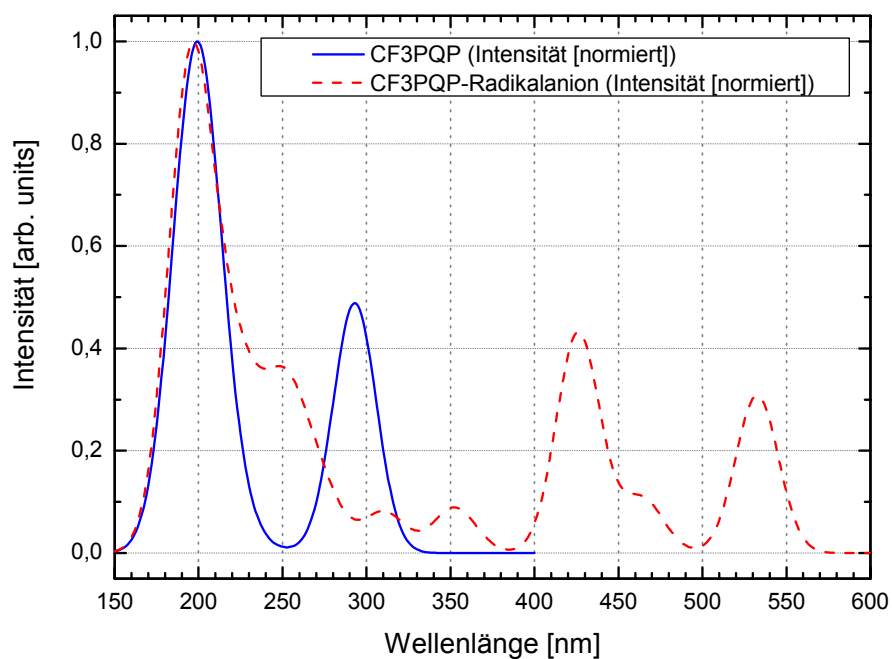


Abb. 18 - CF₃-PQP Radikalanion - berechnetes Absorptionsspektrum

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit experimentellen Beobachtungen. Die bei Cyclovoltammetrie-Experimenten während der Reduktion an der Arbeitselektrode auftretende Färbung der Lösung [10] kann damit alleine durch eine veränderte Geometrie der reduzierten Spezies erklärt werden.

5. Poly(vinylquaterphenylene) – Kettenkonformation und lokale Kettendynamik

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften amorpher Polymere hängen in entscheidendem Maße von der Verteilung der lokalen Konformationen im Kettenrückgrat sowie der Möglichkeit von Konformationsübergängen zwischen diesen lokalen Minima ab [77]. Diese Mikrostruktur der Polymerketten und die lokale Kettendynamik sind mit Hilfe experimenteller Verfahren nur schwer zugänglich. Im Gegensatz dazu ermöglichen Computersimulationen einen direkten Einblick auf atomarer Ebene. Aufgrund ihrer Molekülgröße sind die Eigenschaften von Makromolekülen jedoch nicht mehr über quantenmechanische Verfahren erfassbar, so dass zur atomistischen Simulation komplexerer Polymerer wie der Poly(vinylquaterphenylene) Verfahren auf Basis der klassischen Mechanik, sogenannte Kraftfeldrechnungen, eingesetzt werden müssen. Die Qualität der Resultate hängt dabei besonders davon ab, dass das verwendete Kraftfeld die für das jeweilige System spezifische Konformationsverteilung korrekt wiedergibt.

Die Kettenkonformation von Polymeren kann, wie eingangs erwähnt, durch Rotationspotentiale beschrieben werden, deren experimentelle Bestimmung jedoch nur in seltenen Fällen möglich ist. Während das Vorhandensein der unterschiedlichen lokalen Potentialminima oft nachgewiesen werden kann, sind Daten über die korrespondierenden relativen Energien meist nur schwer zu erhalten. [78]. Auch die Höhe der Potentialbarrieren zwischen den lokalen Minima ist in der Regel nicht zugänglich.

Die Verwendung quantenmechanischer Berechnungen ermöglicht das Umgehen dieser experimentellen Beschränkungen. Durch sie wird ein direkter Zugang zu Rotationspotentialen ermöglicht, so dass mit ihrer Hilfe neue Kraftfeldparameter entwickelt oder vorhandene Parameter überprüft und gegebenenfalls modifiziert werden können [48].

Im Fall der Poly(vinylquaterphenylene) ist bedingt durch die Kombination aus flexiblem Kettenrückgrat und starren lateralen Substituenten zu erwarten, dass die Struktur und Dynamik der Systeme entscheidend durch den Einfluss der aromatischen Quaterphenyl-Seitengruppen geprägt werden. Aufgrund des delokalisierten π -Elektronensystems und der teilweise sterisch anspruchsvollen terminalen Substituenten kommt daher der korrekten

Beschreibung der nichtbindenden Wechselwirkungen und seitengruppeninternen Strukturrelaxationen eine besondere Bedeutung zu.

Im folgenden Kapitel erfolgt daher zunächst die ausführliche Betrachtung und Anpassung dieser Kraftfeldparameter für die zu simulierenden Systeme. Mit Hilfe dieses optimierten Kraftfelds werden anschließend die Kettenkonformation und lokale Kettendynamik der Poly(vinylquaterphenylene) durch Computersimulationen an verschiedenen niedermolekularen Modelloligomeren untersucht.

5.1. Kraftfeldentwicklung

5.1.1. Elektrostatisches Potential und atomare Partialladungen

Bedingt durch unterschiedlichen terminalen Substituenten der Quaterphenylgruppen und das delokalisierte π -Elektronensystem ist für die Simulation der Poly(vinylquaterphenylene) eine möglichst „korrekte“ Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen von besonderer Bedeutung. Im für die Simulationen eingesetzten Dreiding-Kraftfeld werden diese durch Monopol-Monopol-Wechselwirkungen, also atomare Partialladungen, über eine Coulomb-Summe beschrieben.

Da es sich bei atomaren Punktladungen jedoch um keine physikalische Observable handelt, ist eine Messung oder direkte quantenmechanische Berechnung nicht möglich. Zur Bestimmung solcher Ladungen existieren unterschiedliche theoretischer Ansätze [79, 80], wobei sich für die Beschreibung komplexer kondensierter Systeme Ladungen auf Basis des elektrostatischen Potentials als besonders geeignet erwiesen haben.

Die Berechnung der Partialladungen für die verschiedenen Quaterphenyl-Monomere erfolgt unter Verwendung des RESP-Verfahrens (Restrained Electrostatic Potential Fit) [81]. Im ersten Schritt dieses Anpassungsverfahrens erfolgt zunächst die Berechnung der elektrostatischen Potentials des betrachteten Systems mit Hilfe einer HF/6-31G(d) Single-Point Rechnung für einen Satz einzelner Punkte, die das Molekül auf mehreren Schalen ausgehend vom Van-der-Waals-Volumen mit größer werdendem Abstand umgeben. Für die Poly(vinylquaterphenylene)-Modellmonomere werden dazu insgesamt 10 Oberflächen im Abstand von jeweils 0,12 Å verwendet. Die Gesamtzahl der Gitterpunkte ergibt sich aus der jeweiligen Molekülgröße, im Mittel werden pro Atom etwa 1200 Gitterpunkte erzeugt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 19 das elektrostatische Potential eines CF₃-PQP-Modellmonomers für einige exemplarisch ausgewählte Isopotentialflächen dargestellt.

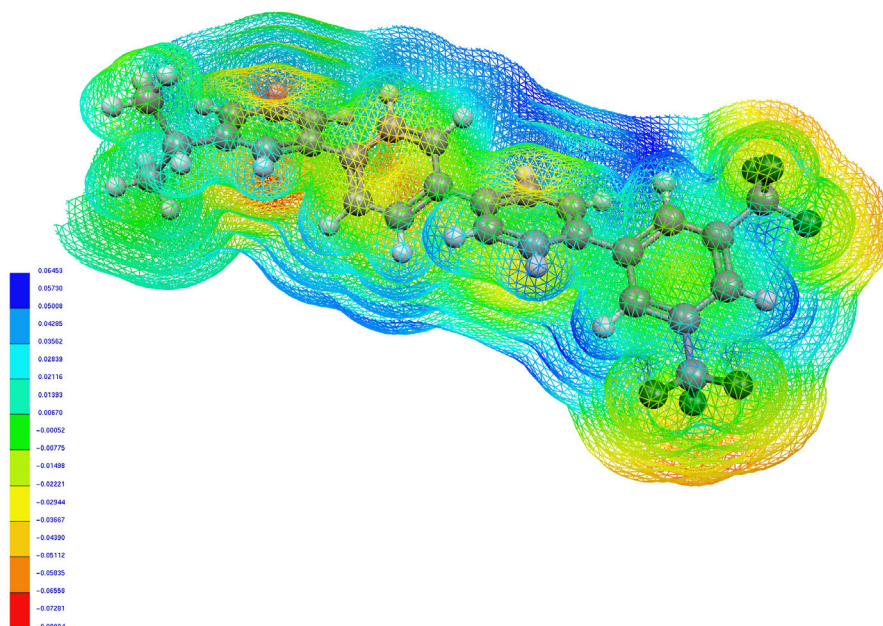


Abb. 19 - Elektrostatisches Potential von $\text{CF}_3\text{-PQP}$

Mit Hilfe der quantenmechanisch berechneten Potentialpunkte erfolgt im zweiten Schritt des Verfahrens in einer iterativen Prozedur die Berechnung der atomaren Punktladungen mit dem Ziel, das vorgegebene elektrostatische Potential bestmöglich zu reproduzieren. Die Anpassung erfolgt unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrie, so dass symmetrie-äquivalente Atome identische Partialladungen erhalten. Die resultierenden Punktladungen werden darüber hinaus durch die Einführung von Randbedingungen möglichst klein gehalten. Auf diese Weise werden unphysikalisch hohe Ladungen vermieden, wie sie für sterisch stark abgeschirmte Atome von anderen Anpassungsverfahren häufig produziert werden. Durch diese Vorgehensweise werden störende Abbrucheffekte bei der Verwendung eines distanzabhängigen Potential-Cutoffs minimiert.

Da die Ladungsberechnung anhand von Modellmonomeren erfolgt, ist die Einhaltung der Elektroneutralität bezogen auf die spätere Repetiereinheit des Polymers besonders wichtig. Da diese keine Nettoladung tragen darf, werden die überschüssigen Ladungsbeiträge der terminierenden Wasserstoffatome, die in der Polymerkette durch die Atome des Kettenrückgrats ersetzt werden, durch Mittelung mit den aliphatischen Kohlenstoffatomen des Kettenrückgrats kompensiert.

Die aus dem RESP-Verfahren resultierenden Partialladungen sind in Tabelle 12 für drei unterschiedlich substituierte Poly(vinylquaterphenylen)-Wiederholungseinheiten zusammengestellt. Die Partialladungen der vom Kettenrückgrat aus gesehen inneren drei Phenylringe unterscheiden sich nicht nennenswert, ein deutlicher Einfluss der terminalen Substituenten ist hier nicht zu beobachten. Im Gegensatz dazu treten am terminalen Phenylring deutliche Substituenteneffekte auf. Durch die induktive Akzeptorwirkung der CF_3 -Gruppen wird im CF_3 -PQP-Monomer die Partialladung der relativ zu den Substituenten ortho- und para-ständigen aromatischen Kohlenstoffatome stark erniedrigt. Die induktive Donorwirkung der aliphatischen Methyl- und *t*-Butyl-Gruppen zeigt den entgegengesetzten Effekt, so dass die Partialladungen im Ring hier stark erhöht sind.

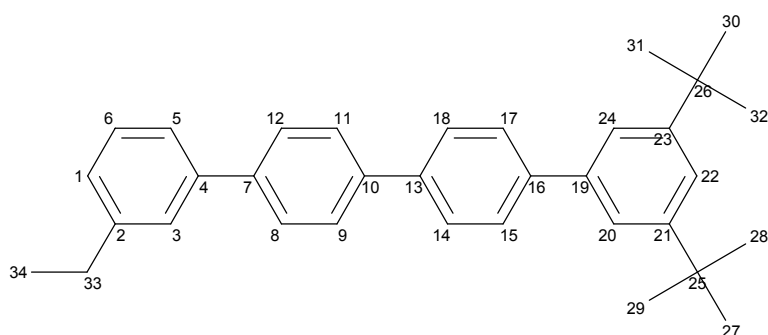


Abb. 20 - PQP-Monomer, Nummerierung der Atome

Struktureinheit	Atom	CF_3 -PQP	TB-PQP	Me-PQP
Quaterphenyl-Einheit	C1	-0,227331	-0,231818	-0,229429
	C2	0,033174	-0,046391	0,034773
	C3	-0,279789	-0,258389	-0,278480
	C4	0,136201	0,157281	0,133411
	C5	-0,210949	-0,258389	-0,211184
	C6	-0,119384	-0,046391	-0,119670
	C7	0,041313	0,030602	0,045149
	C8, C12	-0,159371	-0,164575	-0,164636

Struktureinheit	Atom	CF ₃ -PQP	TB-PQP	Me-PQP
	C9, C11	-0,181315	-0,172301	-0,186884
	C10	0,059986	0,059569	0,083076
	C13	0,078988	0,041579	0,038525
	C14, C18	-0,172764	-0,133823	-0,146712
	C15, C17	-0,177790	-0,251574	-0,255570
	C16	0,051044	0,129621	0,206137
	C19	0,116460	0,287246	0,084637
	C20, C24	-0,186479	-0,527677	-0,389333
	C21, C23	-0,068995	0,225930	0,374162
	C22	-0,152111	-0,216234	-0,535632
	H1	0,155828	0,152451	0,155376
	H3	0,137104	0,136348	0,136346
	H5	0,140565	0,150493	0,140415
	H6	0,141054	0,114198	0,139915
	H8, H12	0,139895	0,138833	0,139726
	H9, H11	0,143905	0,139806	0,143678
	H14, H18	0,146549	0,135659	0,139497
	H15, H17	0,147555	0,159053	0,162289
	H20, H24	0,159938	0,222597	0,170713
	H22	0,169980	0,101048	0,208199
	H1	0,155828	0,152451	0,155376

Struktureinheit	Atom	CF ₃ -PQP	TB-PQP	Me-PQP
terminale Substituenten	C25, C26	0,674655	-0,042371	-0,356918
	F	0,219848	-	-
	C _{Methyl}	-	-0,042371	-
	H _{Methyl}	-	0,018802	0,099364
Hauptkette	C33	0,375388	0,495431	0,381595
	C34	-0,381469	-0,426116	-0,396342
	H33 (2x)	-0,024291	-0,054791	-0,024204
	H34 (2x)	0,087872	0,094242	0,091253

Tab. 12 – RESP Ladungen der Monomere

5.1.2. Rotationsfreiheitsgrade der Substituenten

Innerhalb der einzelnen Quaterphenyl-Substituenten stellt die Phenyl-Phenyl-Torsion den wichtigsten Freiheitsgrad für Strukturrelaxationen dar. Durch Rotationsübergänge wird die interne Reorientierung der lateralen Substituenten und damit der Auf- oder Abbau sterischer Wechselwirkungen innerhalb der Polymerkette ermöglicht.

Als Modell für das Phenyl-Phenyl-Torsionspotential innerhalb der Quaterphenyl-Substituenten wird das Biphenyl-Rotationspotential verwendet. Die Berechnung erfolgt analog zur Geometrieoptimierung der Polyquaterphenylen-Modellmonomere auf HF/6-31G(d)- und B3LYP/6-31G(d)-Niveau in Form eines relaxierten Potentialscans. Dabei wird die Phenyl-Phenyl-Torsionswinkel auf in diskreten Schritten variiert. Für jeden dieser Schritte wird die Molekülgeometrie bei fixiertem Torsionswinkel minimiert.

Die so erhaltenen eindimensionalen Rotationspotentiale sind in Abbildung 21 dargestellt. Aufgrund der zweizähligen Rotationssymmetrie ist nur der Torsionswinkelbereich von 0° bis 180° abgebildet.

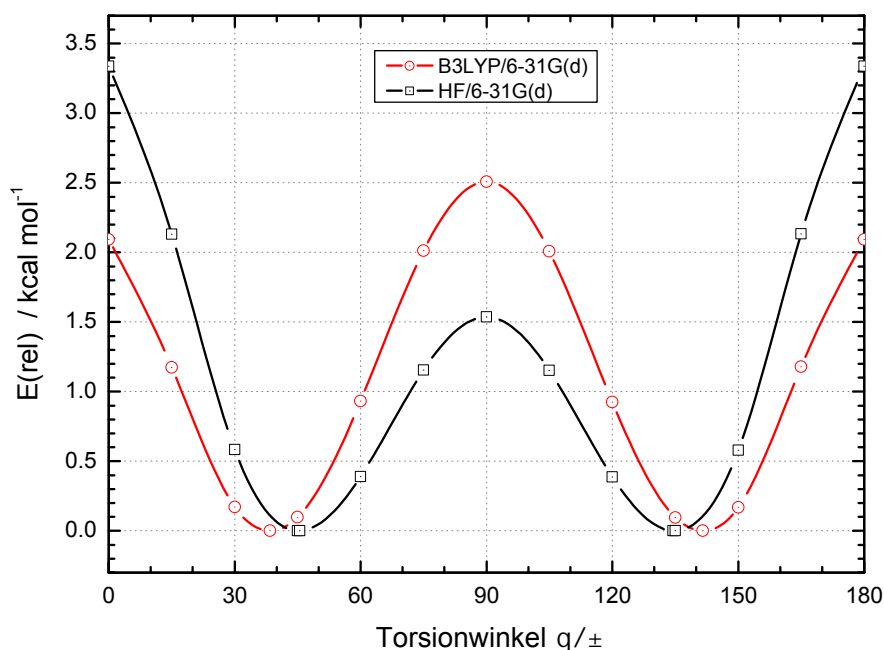


Abb. 21 - Biphenyl-Rotationspotentiale, quantenmechanische Daten

Der Verlauf der HF/6-31G(d)- und B3LYP/6-31(d)-Werte zeigt auffällig große Differenzen. Wie bereits im vorigen Kapitel für die optimierten Geometrien der Modellmonomere diskutiert, unterscheidet sich die Lage der Minima um einen Betrag von etwa 10° , die Dichtefunktionalrechnung führt zu einer weniger stark verdrillten Konformation.

Im Potentialverlauf sind zwei Barrieren erkennbar. Das Maximum bei einem Torsionswinkel von 0° entspricht einem planaren Übergangszustand und kann durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den ortho-ständigen Wasserstoffatomen erklärt werden. Der orthogonale Übergangszustand bei einem Torsionswinkel von 90° ist auf die in dieser Konfiguration minimale Überlappung des π -Elektronensystems zurückzuführen.

Besonders auffällig sind die deutlich unterschiedlichen Potentialbarrieren der Hartree-Fock- und Dichtefunktionalrechnungen. Die Hartree-Fock-Rechnung liefert für den planaren Übergangszustand eine Rotationsbarriere von $3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Barrierenhöhe für den orthogonalen Übergangszustand ist mit $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ hingegen deutlich niedriger, und sollte damit bereits bei relativ niedrigen Temperaturen bevorzugt überwunden werden können.

Auf B3LYP-Niveau ist die relative Abfolge der Barrieren invertiert. Der planare Übergangszustand liegt mit einer relativen Energie von $2,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich unter dem orthogonalen Übergangszustand mit $2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Die Anwendung höherkorrelierter quantenmechanischer Verfahren zeigt einen Potentialverlauf, der weitgehend den Hartree-Fock-Resultaten entspricht. Die kann als Beleg dafür angesehen werden, dass das Austausch-Korrelations-Funktional der B3LYP-Methode die Stabilisierung durch das delokalisierte π -Elektronensystem in der planaren Geometrie deutlich überbewertet [74].

Im für die Polymersimulationen eingesetzten Dreiding-Kraftfeld wird die Phenyl-Phenyl-Torsion durch ein zweizähliges Cosinuspotential beschrieben. Der entsprechende Potentialterm in Gleichung 35 dargestellt. Die Minima dieser Funktion befinden sich bei Torsionswinkeln von 0° und 180° , die Maxima entsprechend bei 90° und 270° .

$$E_{torsion} = A(1 + \cos(2\theta - 180^\circ)) \quad (\text{Gl. 35})$$

Durch Addition der abstoßenden nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den ortho-ständigen Phenyl-Wasserstoffatomen entsteht in den planaren Konformationen eine zusätzliche Barriere, die eine Verschiebung der Potentialminima bewirkt.

Für die Behandlung kurzreichweitiger Van-der-Waals-Wechselwirkungen stehen im Dreiding-Kraftfeld zwei verschiedene funktionelle Formen, das bekannte Lennard-Jones 12-6-Potential und das aufwändigere Exponential-6-Potential, zur Verfügung, die beide als Summe aus einem anziehenden und einem abstoßenden Potentialteil formuliert werden. Das rechenintensivere Exponential-6 Potential liefert dabei verglichen mit dem Lennard-Jones-Potential eine deutlich realistischere Beschreibung der abstoßenden Wechselwirkungen [44, 45].

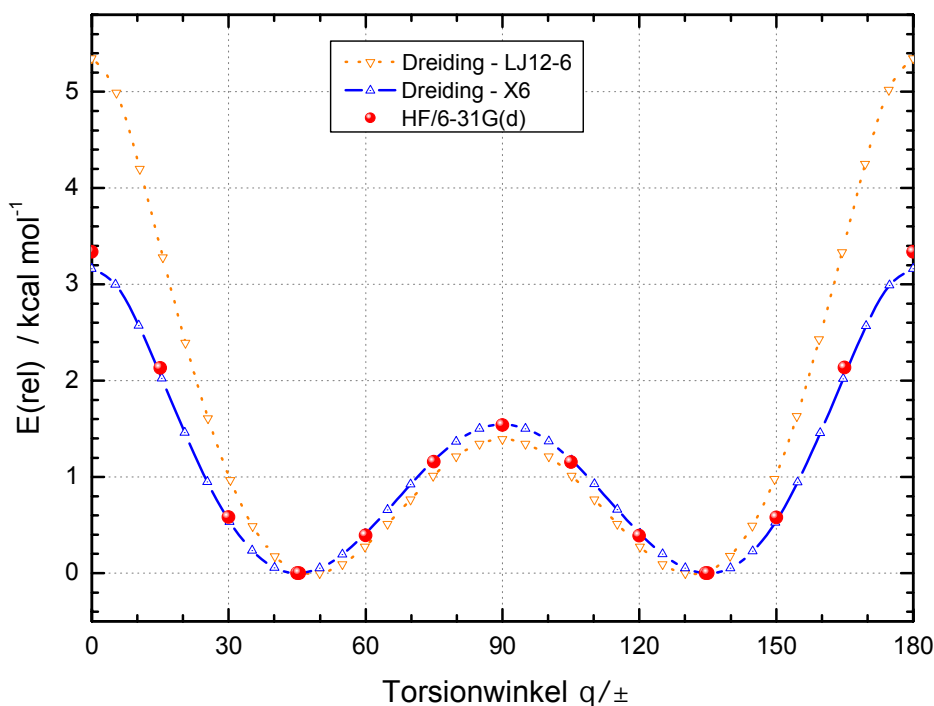


Abb. 22 - Torsionspotentiale, *ab initio*- und Kraftfeld-Daten

In Abbildung 22 sind verschiedene Dreiding-Torsionspotentiale zusammen mit den ab initio-Daten auf Hartree-Fock-Niveau dargestellt. Das unmodifizierte Dreiding-Kraftfeld unter Verwendung der Literaturparameter und des Lennard-Jones-12,6-Potential zur Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zeigt große Abweichungen vom ab initio-Rotationspotential. Die Barriere für den planaren Übergangszustand liegt mit einer relativen Energie von $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ um $2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem quantenmechanischen Ergebnis. Für den orthogonalen Übergangszustand ist die Abweichung weniger stark ausgeprägt. Die relative Energie liegt mit $1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur knapp unter dem HF/6-31G(d) Resultat von $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Die unzureichende Beschreibung des Biphenyl-Rotationspotentials durch das ursprüngliche Dreiding-Kraftfeld macht eine Anpassung der Kraftfeldparameter erforderlich. Die Verwendung des Exponential-6-Potentials alleine zur Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen bringt bereits eine deutliche Annäherung der Werte an die ab initio-Daten, die durch Modifikation der Barrierenhöhe A im Torsionsterm der Phenyl-Phenyl-Torsion sowie der Skalierungskonstanten im Exponential-6-Term weiter verbessert werden kann. Das auf diese Weise erhaltenen modifizierte Dreiding-Kraftfeld (Dreiding-X6) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Daten.

5.2. Kettenkonformation – Beschreibung durch Rotationspotentiale

Die Kettenkonformation von Polymeren wird durch die Torsionswinkelverteilung im Kettenrückgrat vorgegeben [12]. In Polymeren mit sterisch kompakten Wiederholungseinheiten können die energetischen Verhältnisse innerhalb der Hauptkette über Rotationspotentiale an Modellsystemen, welche kurze Kettenausschnitte bzw. isolierte Oligomere repräsentieren, beschrieben werden.

Die sterisch anspruchsvollen Seitengruppen der Poly(vinylquaterphenylene) lassen eine komplexere Molekültopologie erwarten. Zum besseren Verständnis der Einflüsse lateraler Substituenten am Kettenrückgrat werden daher zunächst die einfacheren Systeme Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol untersucht.

5.2.1. Rotationspotential von Polyethylen

Die Torsionswinkelverteilung im Polyethylen kann mit Hilfe des zweidimensionalen Rotationspotentials von n-Pentan untersucht werden. Die Torsionswinkel ϕ_1 und ϕ_2 der beiden zentralen Kohlenstoffbindungen des Moleküls werden dabei in diskreten Schritten systematisch variiert und jedes der so erzeugten Konformere energieminiert, wobei ϕ_1 und ϕ_2 fixiert bleiben. Die resultierende Potentialhyperfläche ist in Abbildung 23 dargestellt.

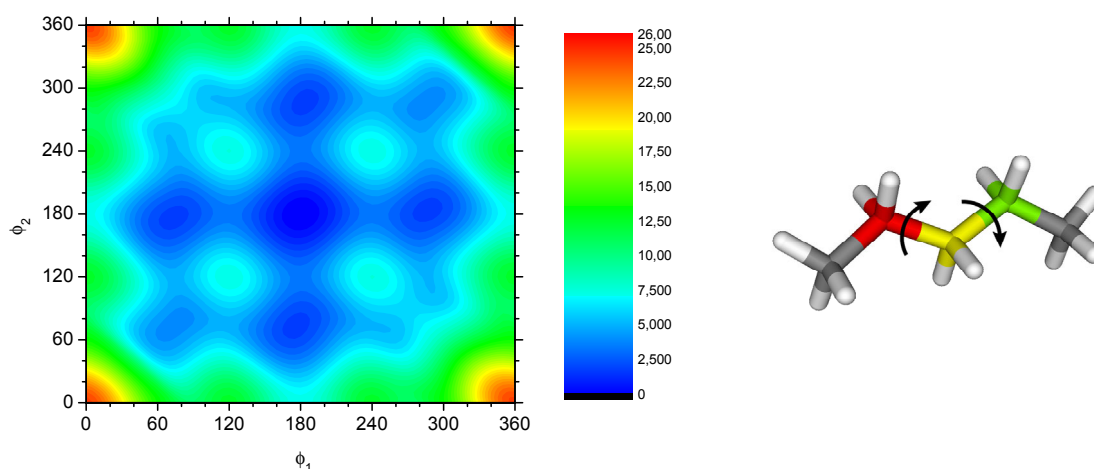


Abb. 23 - Rotationspotential von Polyethylen (Energien in kcal mol⁻¹)

Die Potentialminima sind symmetrisch verteilt und können durch Kombinationen von gauche⁽⁺⁾- [g⁽⁺⁾], trans- [t] und gauche⁽⁻⁾- [g⁽⁻⁾] Zuständen, Torsionswinkeln ϕ von etwa 60°, 180° und 300° entsprechend, charakterisiert werden.

Das globale Minimum des Systems bildet erwartungsgemäß ein trans/trans-Konformer. Die relativen Energien der vier äquivalenten gauche/trans-Konformere liegen nur um 1,8 kcal mol⁻¹ über dem globalen Minimum. Sterische Wechselwirkungen führen innerhalb der gauche/gauche-Konformere zu unterschiedlichen potentiellen Energien. Die g⁽⁺⁾/g⁽⁺⁾- und g⁽⁻⁾/g⁽⁻⁾-Zustände liegen mit relativen Energien von etwa 5,0 kcal mol⁻¹ deutlich über den g⁽⁻⁾/g⁽⁺⁾- und g⁽⁺⁾/g⁽⁻⁾- Konformeren mit Energiewerten von 3,7 kcal mol⁻¹.

Die verschiedenen Minima sind nicht durch hohe Energiebarrieren getrennt. Die Barrierenhöhe für einen Übergang trans/trans → trans/gauche beträgt nur 3,4 kcal mol⁻¹, so dass bei Annahme einer Boltzmann'schen Besetzungsstatistik alle lokalen Minima bereits bei niedrigen Temperaturen zugänglich sind. Nach der Klassifizierung von de Gennes liegt damit ein statisch und dynamisch flexibles System vor [15].

5.2.2. Rotationspotential von Polypropylen

Am zweidimensionalen Rotationspotential von Polypropylen wird der Einfluss bereits relativ kleiner lateraler Substituenten auf die Kettenkonformation deutlich. Abbildung 24 zeigt das Rotationspotential des entsprechenden Modelloligomers 2,4-Dimethylpentan.

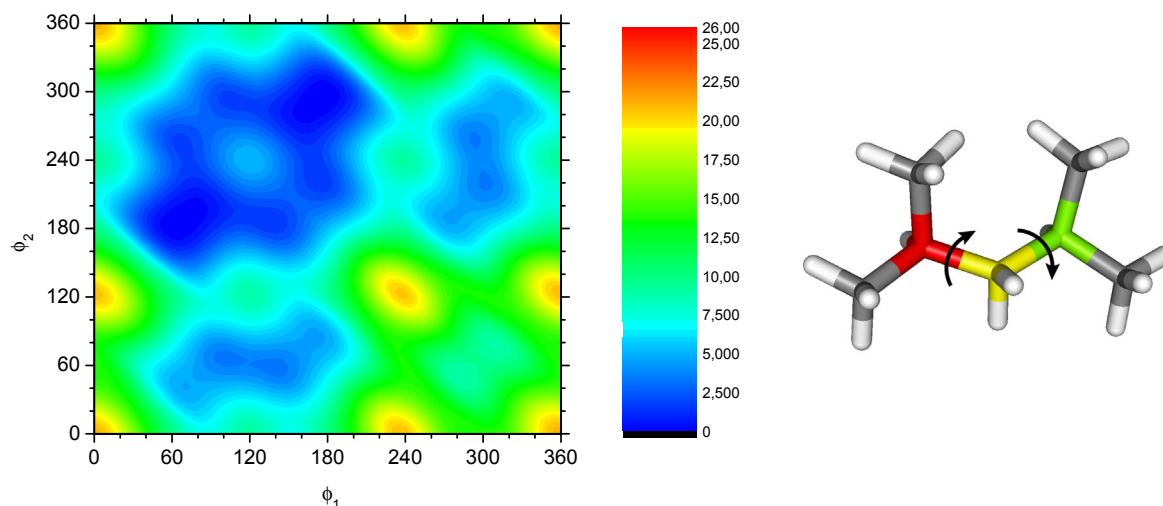


Abb. 24 - Rotationspotential von Polypropylen (Energien in kcal mol⁻¹)

Die abgebildete trans/trans-Konformation führt zu ungünstigen sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylsubstituenten, das globale Minimum wird von den t/g⁽⁻⁾- und g⁽⁺⁾/t-Konformeren gebildet. Die Rotationsbarrieren zwischen diesen entarteten Minima sind mit 2,8 kcal mol⁻¹ noch relativ niedrig, so dass bei Raumtemperatur der gesamte Torsionswinkelbereich von $\phi_1 = 0^\circ - 180^\circ$ und $\phi_2 = 180^\circ - 360^\circ$ zugänglich ist.

Die g⁽⁺⁾/g⁽⁺⁾- und t/g⁽⁺⁾- Konformere bilden zusammen mit den g⁽⁻⁾/t- und g⁽⁻⁾/g⁽⁻⁾-Konformeren lokalen Minima mit relativen Energien von 3,3 kcal mol⁻¹, die aber bereits durch über 7 kcal mol⁻¹ hohe Barrieren vom globalen Minimum getrennt sind. Ein weiteres lokales Minimum, der g⁽⁻⁾/g⁽⁺⁾-Zustand, ist mit einer relativen Energie von über 9,0 kcal mol⁻¹ nur noch sehr schwach ausgeprägt.

5.2.3. Rotationspotential von Polystyrol

Das in Abbildung 25 dargestellte zweidimensionale Rotationspotential von isotaktischem Polystyrol am Modell von 2,4-Diphenylpentan ähnelt sehr stark den Verhältnissen im Polypropylen. Auch hier wird der dem System zur Verfügung stehende Konfigurationsraum durch die lateralen Substituenten deutlich eingeschränkt. Aufgrund attraktiver nicht-bindender Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen stellt jedoch hier das trans/trans-Konformer das globale Minimum dar. Die $g^{(+)}/t$ - und $t/g^{(-)}$ -Konformere sind mit relativen Energien von 1,2 kcal mol⁻¹ jedoch nur etwas ungünstiger.

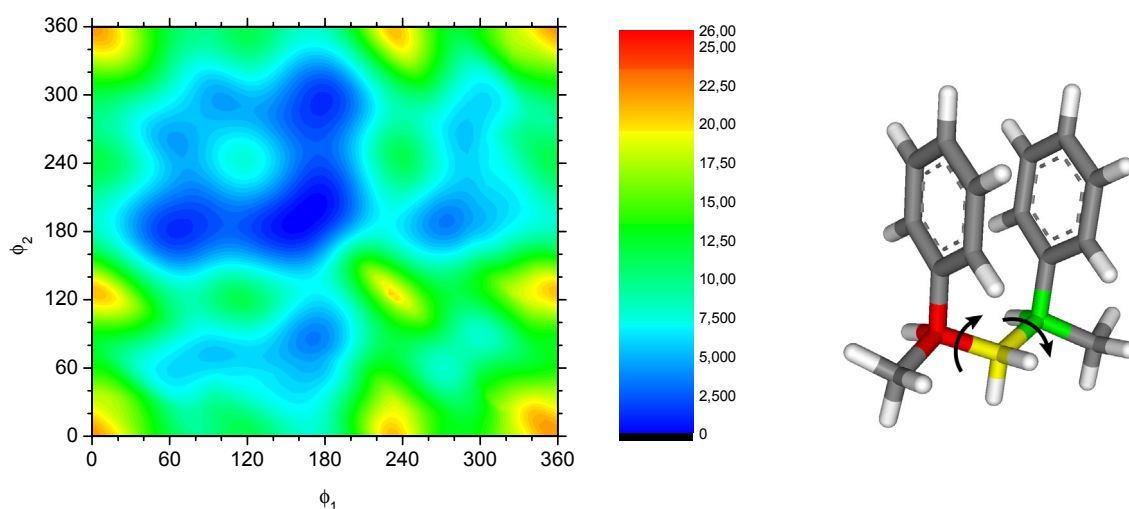


Abb. 25 – Rotationspotential von Polystyrol (Energien in kcal mol⁻¹)

Während der im Polypropylen der Einfluss der Rotation des Methylsubstituenten auf die Kettenkonformation vernachlässigt werden kann, ist dies im Fall des größeren Phenylrings beim Polystyrol nicht mehr der gegeben. Die zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrade der Seitengruppen am Polymerrückgrat werden in den Rotationspotentialen der Hauptkette nicht systematisch erfasst, so dass diese insgesamt an Aussagekraft verlieren. Die Kettenkonformation kann daher bei Polymeren mit ausgedehnten lateralen Substituenten nicht mehr allein durch die Torsionswinkelverteilung innerhalb der Hauptkette beschrieben werden.

Zur Betrachtung der Rotation eines isolierten Phenylrings im Polystyrol bezüglich des Kettenrückgrats kann in erster Näherung das in Abbildung 26 dargestellte Rotationspotential von Isopropylbenzol verwendet werden.

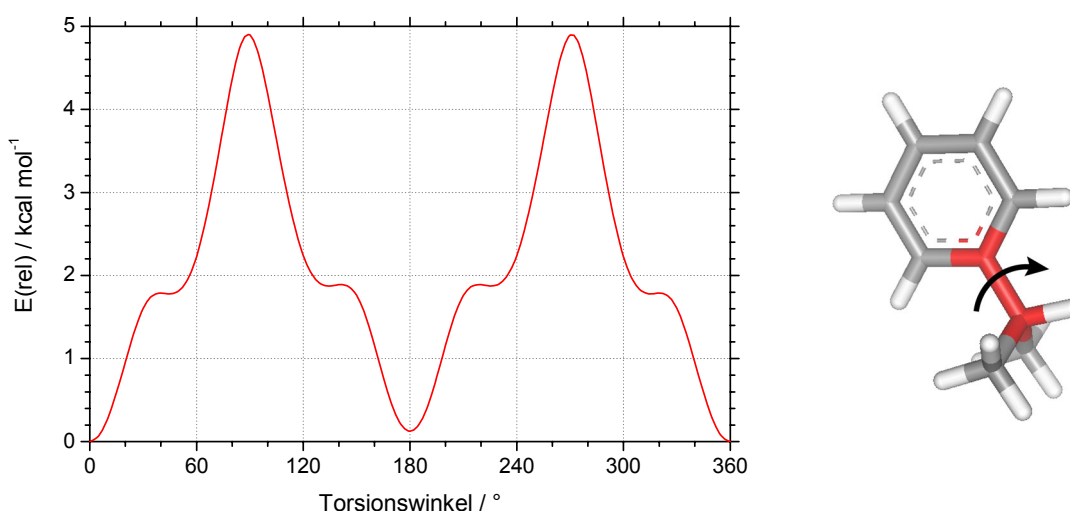


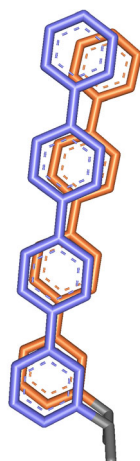
Abb. 26 – Rotation im Isopropylbenzol

Das eindimensionale Rotationspotential zeigt für die Phenylrotation ein globales Minimum bei orthogonaler Orientierung des Substituenten relativ zur Hauptkette. Der Torsionswinkel ϕ ist dabei relativ zu dem der rotierenden Bindung direkt benachbarten Wasserstoffatom im Kettenrückgrat definiert. Die Torsionswinkel zu den α -ständigen, d.h. unmittelbar benachbarten, Kohlenstoffatomen der Hauptkette betragen in dieser Konformation je nach Definition der Referenzatome im Phenylring 60° bzw. 120°. Die Barrierenhöhen im abgebildeten Rotationspotential haben für das Polymersystem keine Aussagekraft, da im verwendeten Modell keine Nachbargruppenwechselwirkungen, wie sie in der Polymerkette auftreten, berücksichtigt werden.

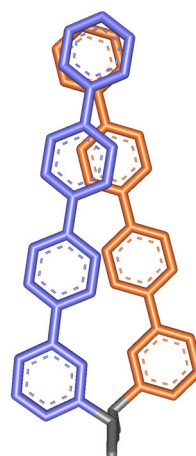
5.2.4. Rotationspotentiale der Poly(vinylquaterphenylene)

Die vorne diskutierten zweidimensionalen Rotationspotentiale machen deutlich, dass durch die Einführung lateraler Substituenten an einer flexiblen Polymerhauptkette der zur Verfügung stehende Konfigurationsraum bereits durch relativ kleine Gruppen signifikant eingeschränkt wird. Innerhalb der Poly(vinylquaterphenylene) sollte dieser Effekt durch die Größe der lateralen Substituenten deutlich verstärkt werden.

Bedingt durch die meta-Anknüpfung der p-Quaterphenyleinheit an das Kettenrückgrat resultieren innerhalb der PQP-Hauptketten für benachbarte Substituenten zwei Orientierungsmöglichkeiten, die im folgenden als *syn* oder *anti* bezeichnet werden. In Abbildung 27 sind diese Orientierungen schematisch dargestellt.



PQP-Dimer, *syn*-Konformation



PQP-Dimer, *anti*-Konformation

Abb. 27 – PQP-Dimer, relative Orientierung der Substituenten

Durch die räumliche Ausdehnung der lateralen Substituenten kann für die Poly(vinyl-quaterphenylene) die Konformerensuche prinzipiell nicht mehr sinnvoll auf ein zweidimensionales Problem reduziert werden. In Abbildung 28 sind die zur Beschreibung der Kettenkonformation relevanten internen Rotationsfreiheitsgrade eines PQP-Modelldimers farbig markiert.

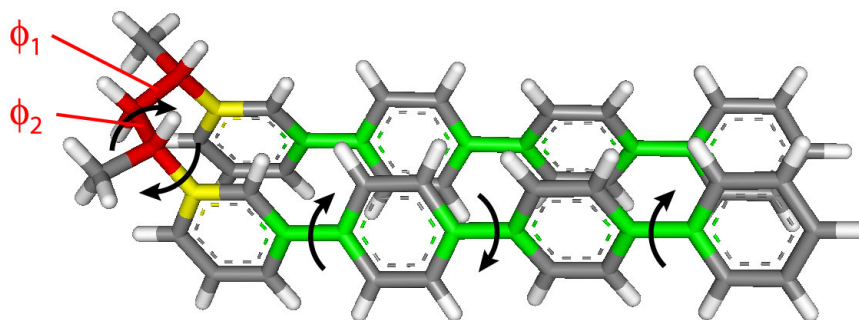


Abb. 28 – PQP-Dimer, Rotationsfreiheitsgrade

Zweidimensionale Rotationspotentiale, in denen nur die Torsionswinkel ϕ_1 und ϕ_2 der Hauptkette variiert werden, können daher nur als erster Anhaltspunkt zur Bestimmung der energetisch günstigsten Kettenkonformation dienen. Aussagen über Rotationsbarrieren sind aufgrund der nichtsystematischen Behandlung der übrigen Rotationsfreiheitsgrade nur noch stark eingeschränkt möglich.

In Abbildung 29 und 30 sind zweidimensionale Rotationspotentiale für syn- und anti-orientierte CF_3 -PQP-Modelldimere zusammen mit den Geometrien im jeweiligen globalen Minimum abgebildet. Die energetisch tiefliegenden Areale im Rotationspotential sind auf einen kleinen Torsionswinkelbereich beschränkt, in dem die Quaterphenyl-Substituenten weitestgehend koplanar zueinander orientiert sind. Je nach Anordnung der Seitengruppen kann dieser Zustand bei verschiedenen Torsionswinkeln innerhalb des Kettenrückgrats realisiert werden. Im syn-Konformer ist die koplanare Orientierung mit einer trans/trans-Konformation innerhalb der Hauptkette verbunden, im anti-Konformer mit einem t/g-Zustand.

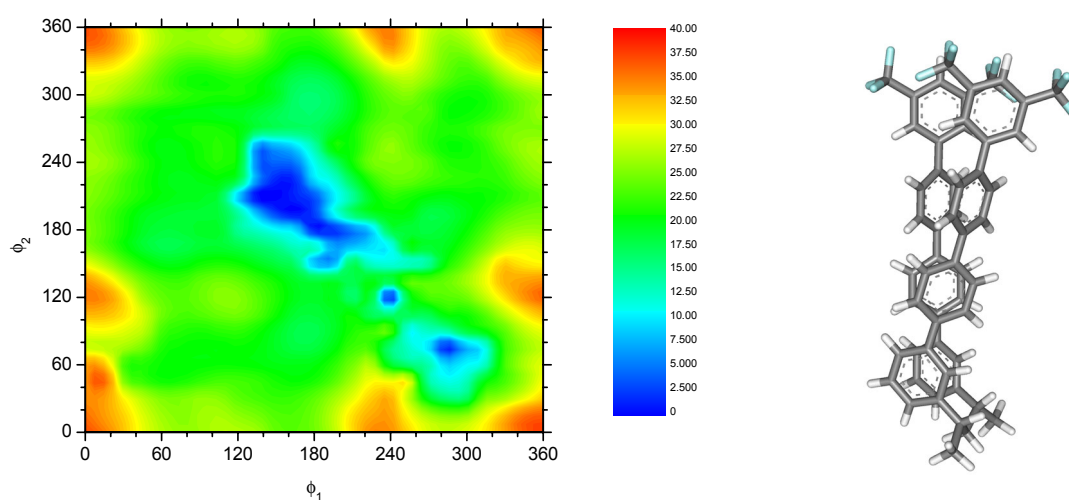


Abb. 29 – Rotationspotential eines CF_3 -PQP-Dimers in syn-Orientierung

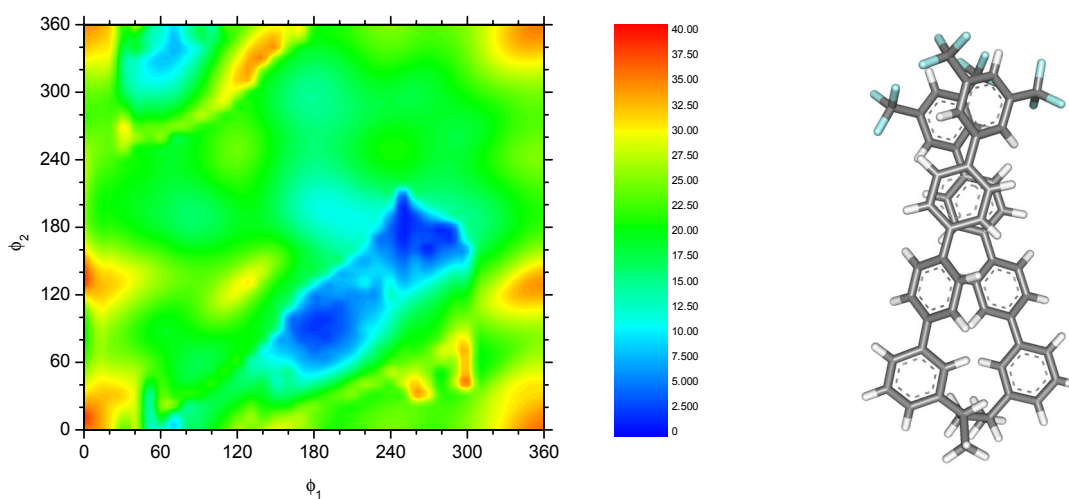
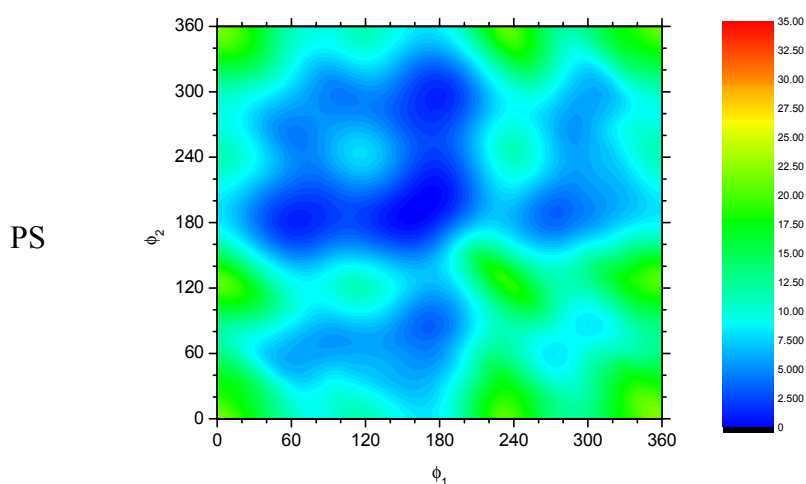


Abb. 30 – Rotationspotential eines CF_3 -PQP-Dimers in anti-Orientierung

Ein besonders auffälliges Merkmal der zweidimensionalen CF_3 -PQP-Rotationspotentiale sind die scheinbar hohen Rotationsbarrieren. Die Bereiche der Potentialminima liegen im Mittel um etwa 20 kcal mol^{-1} tiefer als die unmittelbar angrenzenden Areale der Potentialhyperflächen.

Die Ursache dieses Verhaltens kann an einer Reihe von p-Oligophenylene-Modellen mit größer werdenden lateralen Substituenten, den Modelldimeren von Polystyrol (PS), Poly(vinylbiphenyl) (PBP), Poly(vinylterphenyl) (PTP) und Poly(vinylquaterphenyl) (PQP), untersucht werden. Die entsprechenden zweidimensionalen Rotationspotentiale sind in Abbildung 31 zusammengestellt. Zur Vereinfachung wird dabei eine isotaktische Verknüpfung und syn-Anordnung der Substituenten vorausgesetzt und zur besseren Vergleichbarkeit eine identische Achsenskalierung bzw. Farbskala gewählt.



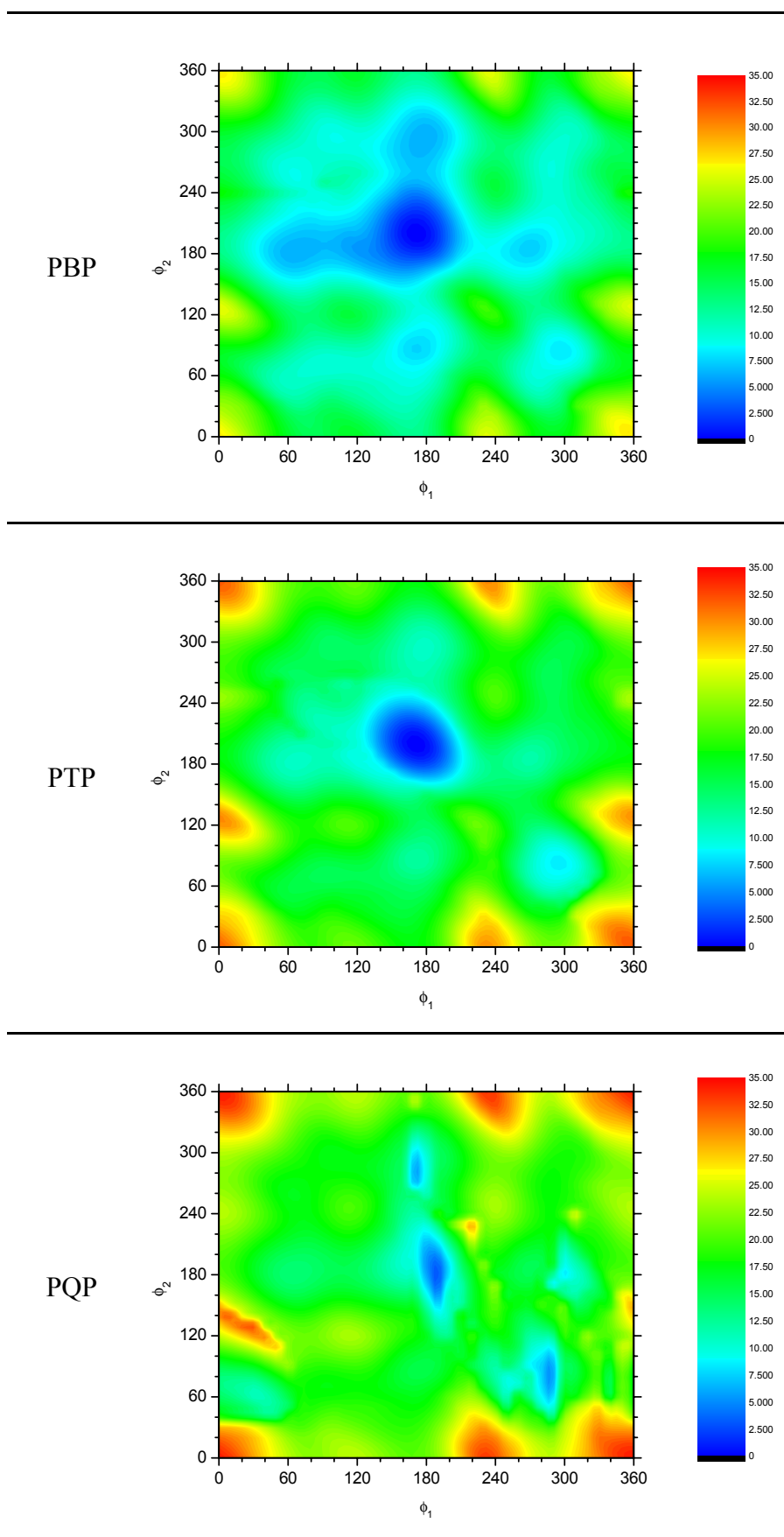


Abb. 31 – Rotationspotentiale von *p*-Oligophenylene-Modellen

Im zweidimensionalen Rotationspotential von isotaktischem Polystyrol sind, wie bereits zuvor diskutiert, keine hohen Potentialbarrieren zu erkennen. Neben dem globalen Minimum der trans/trans-Konformation können verschiedene gauche/trans-Konformationen besetzt werden, die mit relativen Energien von $1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch nur unwesentlich höher angesiedelt sind.

Im Poly(vinylbiphenyl)-Rotationspotential ist das zentrale trans/trans-Minimum im Vergleich zu den gauche/trans-Zuständen bereits deutlich abgesenkt, die relativen Energien der beiden günstigsten gauche/trans-Konformationen betragen $6,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Form der Energiehyperfläche ähnelt jedoch noch stark dem Rotationspotential des Polystyrols.

Der beim PBP beobachtete Trend setzt sich beim Poly(vinylterphenyl) und Poly(vinylquaterphenyl) fort. Während im Rotationspotential des PTP noch trans/gauche-Minima mit einer relativen Energie von $10,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ erkennbar sind, treten diese beim PQP-Rotationspotential praktisch nicht mehr auf. Im Vergleich zum PTP ist hier das zentrale trans/trans-Minimum weiter abgesenkt. Sterische Wechselwirkungen der ausgedehnten lateralen Substituenten führen darüber hinaus zu einer unregelmäßigen Form des Rotationspotentials.

Die zweidimensionalen Rotationspotentiale machen deutlich, dass mit zunehmender Größe des lateralen p-Oligophenylsubstituenten das zentrale trans/trans-Minimum relativ zur Umgebung abgesenkt wird. In Abbildung 32 sind Schnitte durch die Potentialhyperflächen der Modelldimere, entsprechend eindimensionalen Rotationspotentialen, dargestellt.

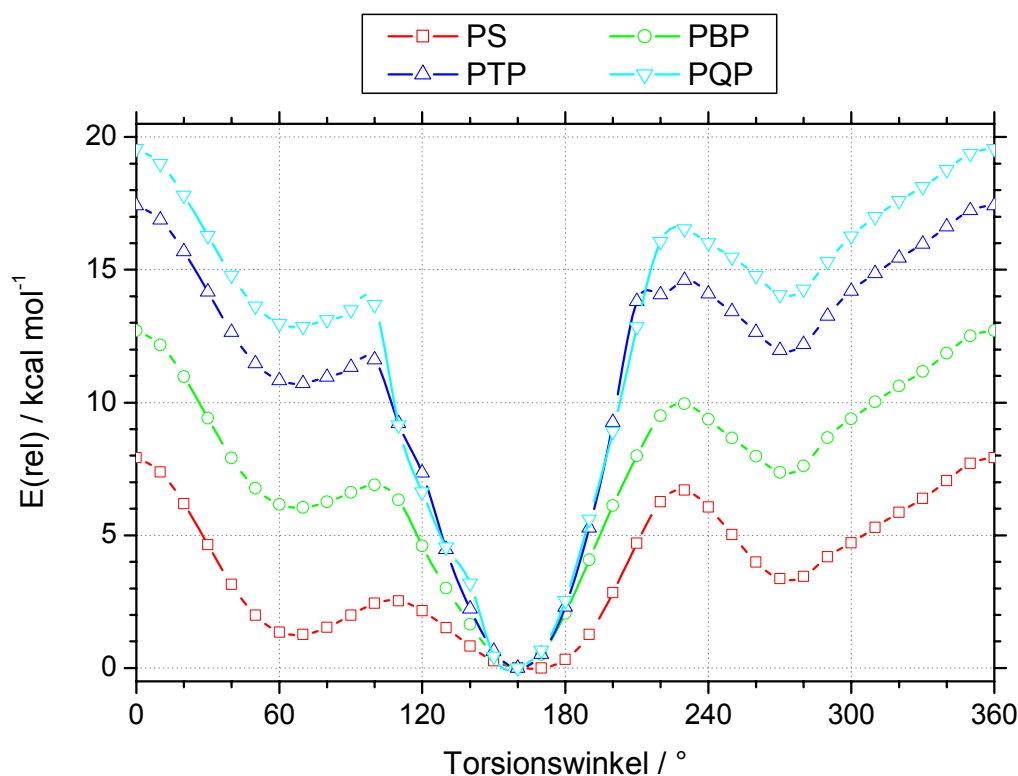


Abb. 32 – PQP-Modelle, eindimensionale Rotationspotentialen

Der Vergleich der auf das globale Minimum normierten relativen Energien in Abbildung 32 zeigt, dass die Höhe der Barrieren für die Systeme PS, PBP und PTP nahezu linear mit der Anzahl der Phenylringe innerhalb der lateralen Substituenten ansteigt. Das globale Minimum wird offenbar durch nichtbindende attraktive Wechselwirkungen zwischen den p-Oligophenyl-Substituenten stabilisiert, die in einer parallelen Orientierung ihren Maximalwert erreichen. Damit zeigen die Rotationspotentiale der isolierten Polyquaterphenylen-Dimere keine intrinsische Rotationsbehinderung, wie sie beispielsweise in Polymeren wie Polynorbornen beobachtet werden kann [1, 2].

5.3. Konformerensuche durch zufällige Torsionswinkelvariation

Durch die Vernachlässigung wichtiger Parameter wie der Rotationsfreiheitsgrade der Substituenten, Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix und Nachbargruppeneffekten wird die Aussagekraft der einfacher Rotationspotentiale stark eingeschränkt. Bedingt durch die Dimensionen der lateralen Quaterphenyl-Substituenten mit einer Länge von etwa 15 Å ist bei der Konformerensuche die Berücksichtigung von Nachbargruppeneffekten besonders wichtig, durch die große Anzahl vorhandener Rotationsfreiheitsgrade ein systematisches Durchmustern des Konfigurationsraums jedoch auch bei kurzkettigen Poly(vinylquaterphenyl)-Oligomeren unmöglich.

Eine Alternative zur systematischen Variation aller Torsionswinkel ist die Verwendung eines stochastischen Ansatzes, bei dem durch zufällige Torsionswinkelvariationen und anschließende Energieminimierung ein Satz miteinander unkorrelierter Konformere erzeugt wird. Mit Hilfe dieses Ansatzes kann durch eine ausreichend große Zahl zufällig erzeugter Strukturen der Konfigurationsraum komplexer Moleküle in einem vertretbaren Zeitraum relativ umfassend durchmustert werden.

Zum Vergleich mit den vorne diskutierten zweidimensionalen Rotationspotentialen erfolgt zunächst eine stochastische Suche an einem CF₃-PQP-Modelldimer. Dabei werden unter zufälliger Variation aller Rotationsfreiheitsgrade insgesamt 5000 Konformere erzeugt.

Für das Modelldimer liefert die zufällige Konformerensuche ein mit dem Rotationspotential konsistentes Resultat. Die energetisch günstigsten Konformere sind auch hier Strukturen mit koplanarer Anordnung der Quaterphenyl-Substituenten. Die Auftragung des Gyrationsradius der einzelnen Konformere in Abhängigkeit der potentiellen Energie in Abbildung 33 macht dies deutlich.

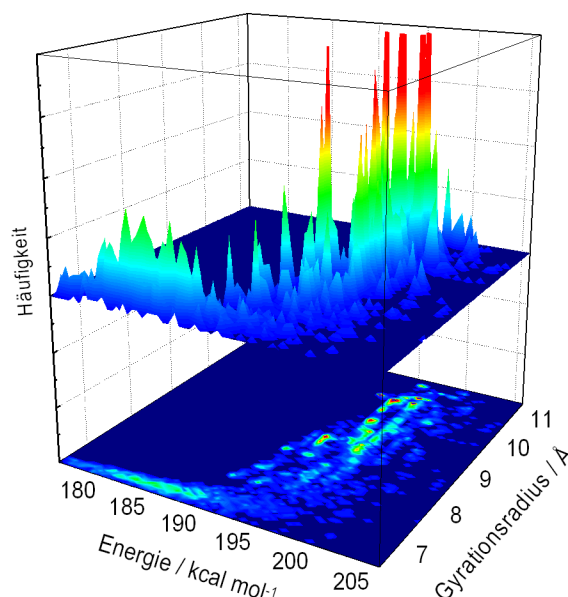


Abb. 33 – CF_3 -PQP-Dimer, zufällige Konformerensuche

In der dreidimensionalen Auftragung ist eine deutliche Clusterbildung zu erkennen, wobei die energetisch günstigsten Konformere im Bereich kleiner Gyrationsradien, wie sie durch parallele Orientierung der Substituenten erhalten werden, konzentriert sind. Große Gyrationsradien, die mit einer antiparallelen Ausrichtung der Quaterphenyl-Substituenten verbunden sind, sind ausschließlich bei Konformeren mit hohen relativen Energien beobachtbar.

Die Analyse der Torsionswinkelverteilung in der dem Kettenrückgrat entsprechenden aliphatischen Pentaneinheit der Modelldimere in Abbildung 34 zeigt, dass bei niedrigen Energien bevorzugt der trans/trans-Zustand, entsprechend eine syn-Orientierung der Substituenten, oder ein gauche/trans-Zustand, entsprechend einer anti-Orientierung der Quaterphenyl-Gruppen, besetzt ist.

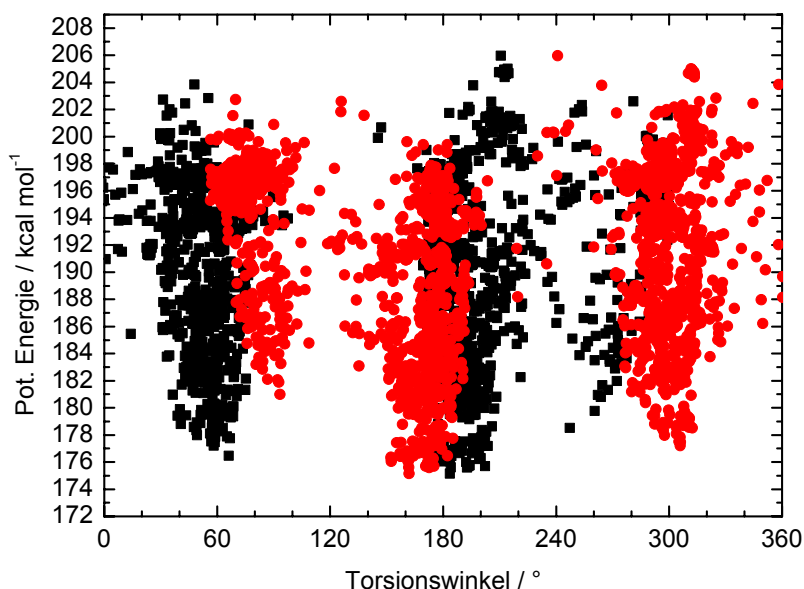


Abb. 34 - CF_3 -PQP-Dimer, Torsionswinkelverteilung im Kettenrückgrat

Die Berücksichtigung von Nachbargruppenwechselwirkungen entlang der Poly(vinylquaterphenylen)-Hauptkette kann mit Hilfe einer stochastischen Konformerensuche an kurzen Polymerketten erfolgen. Im folgenden Abschnitt wird dies am Beispiel eines aus 8 Repetiereinheiten bestehenden CF_3 -PQP-Oligomers diskutiert.

Analog zur Vorgehensweise beim oben beschriebenen Modelldimer erfolgt auch hier die Konformerensuche über das Erzeugen eines Satzes 5000 unabhängiger Konformationen durch zufällige Variation aller Rotationsfreiheitsgrade und nachfolgende Energieminimierung. Die zufällige Variation der Torsionswinkel ermöglicht unter Verkettung einzelner Phenylringe das Erzeugen physikalisch unrealistischer Konformere mit hohen relativen Energien, deren Relaxation durch Energieminimierung nicht erreicht werden kann. Aus diesem Grund werden als zusätzliche Randbedingung energetisch sehr ungünstige Konformere automatisch verworfen.

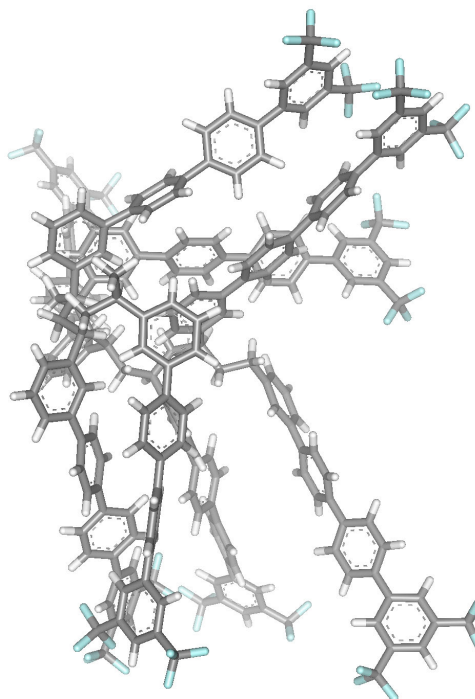


Abb. 35 – CF₃-PQP, 8er-Kette

Abbildung 35 zeigt das Beispiel einer energetisch günstigen Konformation auf Basis der stochastischen Konformerensuche. Die koplanare Orientierung der Quaterphenyl-Substituenten ist in diesem CF₃-PQP-Oligomer nur noch lokal bevorzugt.

Die Verteilung der Torsionswinkel in Abbildung 36 zeigt, dass innerhalb der Hauptkette trans- und gauche-Zustände gleichermaßen besetzt werden.

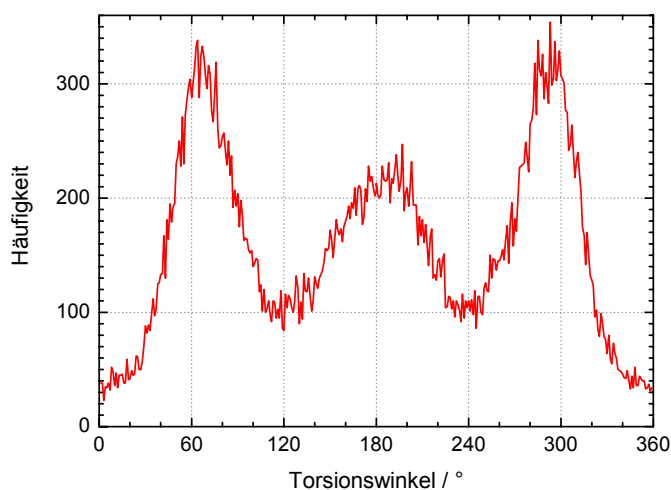


Abb. 36 - CF₃-PQP-8er Kette, Torsionswinkelverteilung im Kettenrückgrat

Die Quaterphenyl-Substituenten sind vorwiegend orthogonal zum Kettenrückgrat orientiert, wie die Verteilung der Torsionswinkel relativ zum α -Kohlenstoffatom der Hauptkette mit Maxima bei 60° (=300°) und 120° (=240°) in Abbildung 37 belegt.

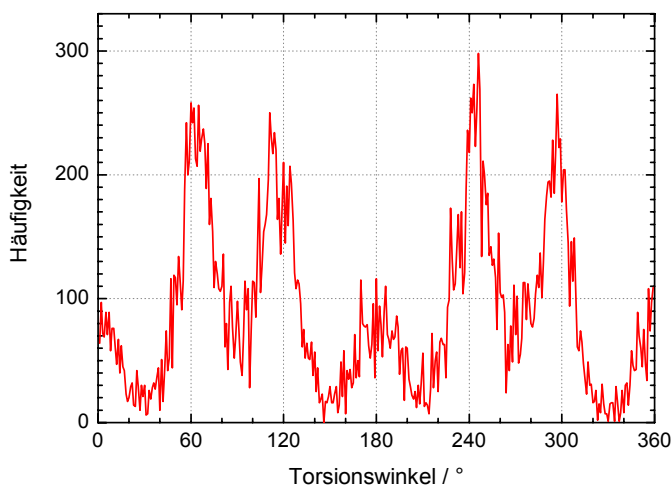


Abb. 37 - CF₃-PQP-8er Kette, Torsionswinkelverteilung der Substituenten

5.4. Lokale Kettendynamik

Die lokale Kettendynamik der Poly(vinylquaterphenylene) kann mit Hilfe von Molekular-dynamik-Simulationen an kurzen isolierten Oligomeren untersucht werden. Durch Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen können dynamische Prozesse wie die Anregung verschiedener Rotationsfreiheitsgrade untersucht werden. Als Modelle werden kurze Polymerketten aus 12 Repetiereinheiten verwendet. Der Aufbau der Startstrukturen erfolgt dabei analog zur oben beschriebenen zufälligen Konformerensuche unter Annahme einer zufälligen Torsionswinkelverteilung und eine anschließende Energieminimierung. Die Molekular-dynamik-Simulationen werden mit dem Programm DL-POLY [69] unter Verwendung des vorne beschriebenen angepassten Dreiding-Kraftfelds im NVT-Ensemble bei verschiedenen Temperaturen über einen Zeitraum von jeweils 300 ps durchgeführt.

Die Simulationstemperaturen erstrecken sich dabei über einen Bereich von 100 K bis 700 K. Die Verwendung solcher für die simulierten Systeme unrealistisch hohen Temperaturen ermöglicht dabei auch während der relativ kurzen Simulationszeiten die Anregung von Rotationsübergängen, die bei tieferen Temperaturen nur auf erheblich größeren Zeitskalen zu beobachten wären.

Die Diskussion der Resultate erfolgt stellvertretend für die substituierten Poly(vinylquaterphenylene) am Beispiel einer CF_3 -PQP 12er-Kette und eines entsprechenden ataktischen Polystyrol-Oligomers. Die unterschiedlichen betrachteten Torsionswinkel ϕ_1 , ϕ_2 und ϕ_3 sind für beide Modelle exemplarisch in den Abbildungen 38 und 39 dargestellt.

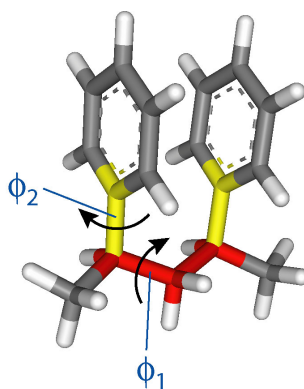


Abb. 38 – Betrachtete Torsionswinkel im Polystyrol

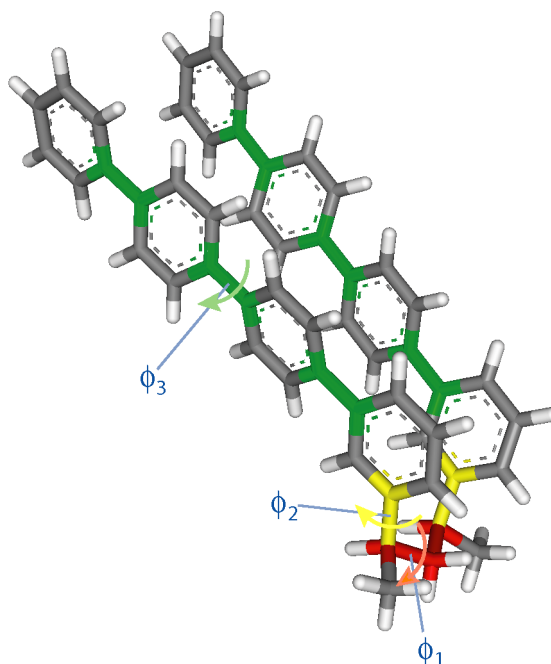
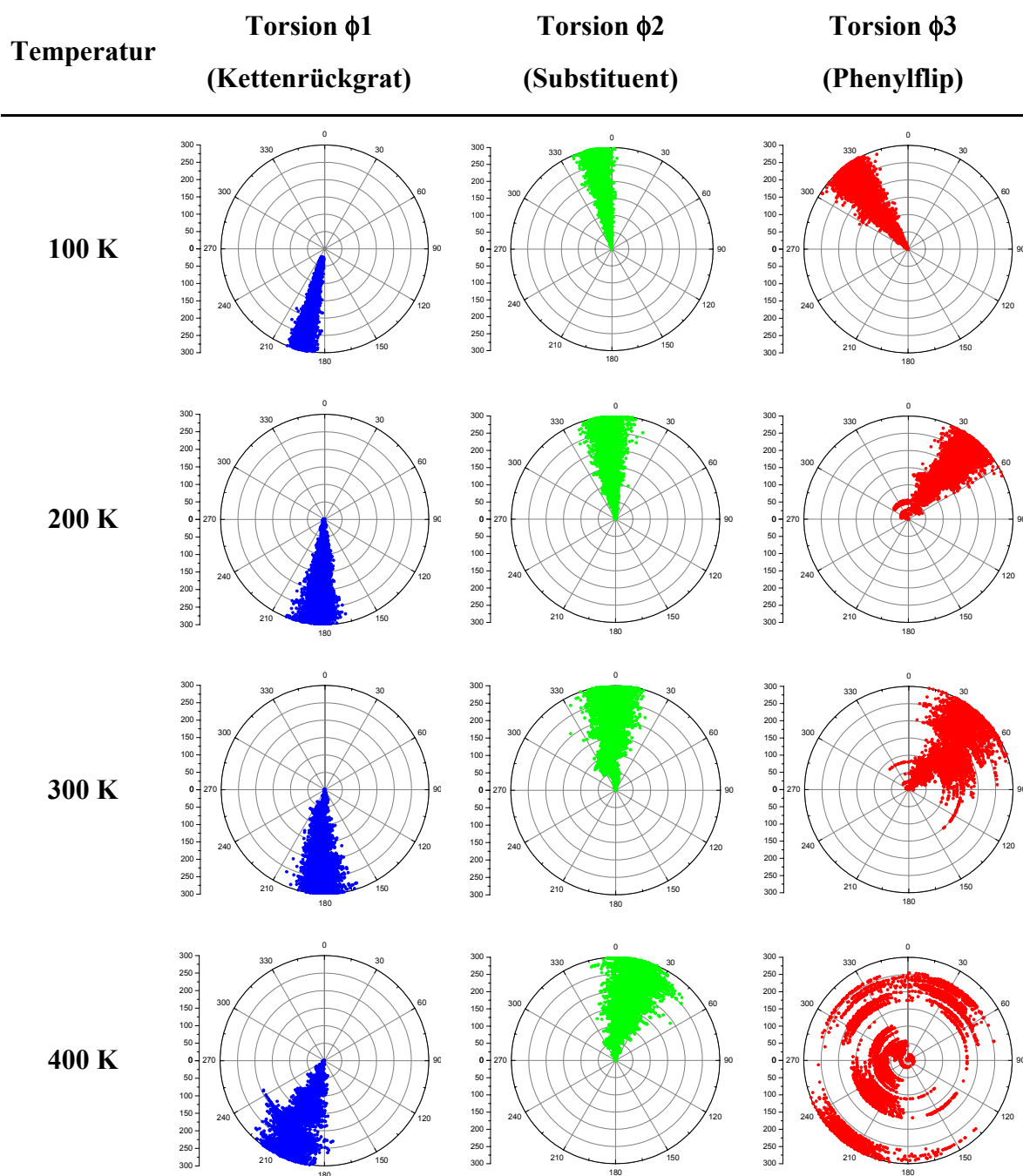


Abb. 39 – Betrachtete Torsionswinkel im CF₃-PQP

Der Torsionswinkel beschreibt ϕ_1 die Rotation um eine Kohlenstoff-Einfachbindung innerhalb der Hauptkette. Ein Wert von 180° entspricht einem trans-Zustand, d.h. einer gestreckten Konformation. Der Winkel ϕ_2 gibt die Position des lateralen Substituenten relativ zu Hauptkette wieder. Die Definition erfolgt über das direkt benachbarte Wasserstoffatom im Kettenrückgrat, so dass Werte von 0° oder 180° eine orthogonale Orientierung des Substituenten bezüglich der Hauptkette zur Folge haben. Der Torsionswinkel ϕ_3 im CF₃-PQP dient zur Beschreibung der Phenyl-Phenyl-Rotation innerhalb der lateralen Substituenten.

Die zeitliche Entwicklung der einzelnen Torsionswinkel im Verlauf der Molekuldynamik-Simulationen kann in Polar-Diagrammen visualisiert werden, in denen der momentane Torsionswinkel axial gegen die radial aufgetragene Simulationszeit abgebildet wird. In Abbildung 40 ist die zeitliche Entwicklung der Torsionswinkel im CF₃-PQP-Modell für jeweils eine exemplarisch ausgewählte Bindung bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die entsprechenden Daten für das PS-Oligomer sind in Abbildung 41 zusammengestellt.

CF₃-PQP, 12er Kette



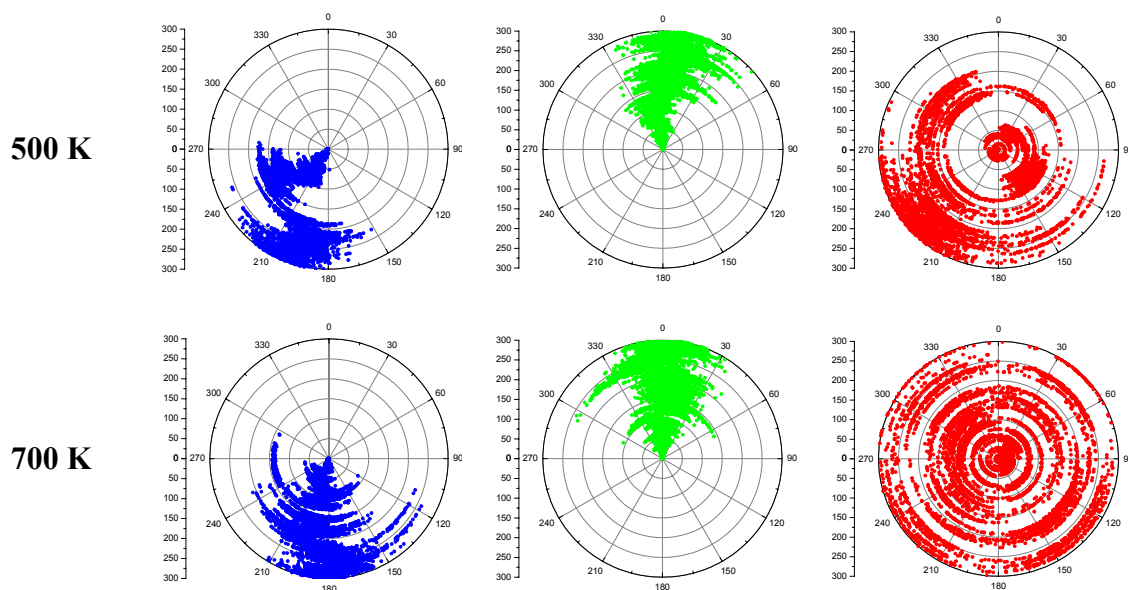


Abb. 40 – Torsionswinkelentwicklung in CF_3 -PQP

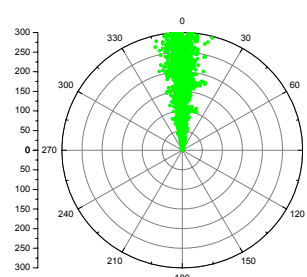
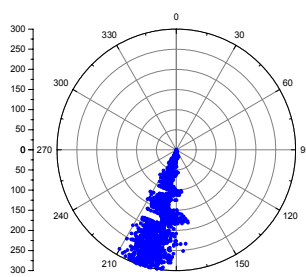
Polystyrol, 12er-Kette

Temperatur

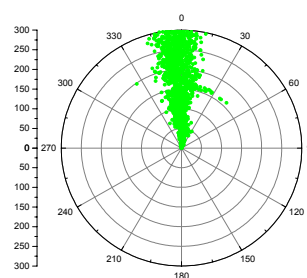
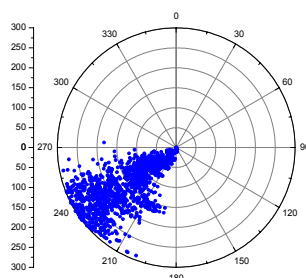
Torsion ϕ_1
(Kettenrückgrat)

Torsion ϕ_2
(Substituent)

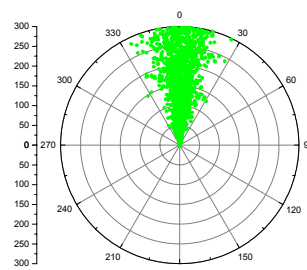
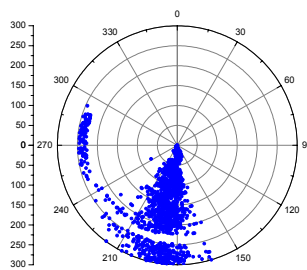
100 K



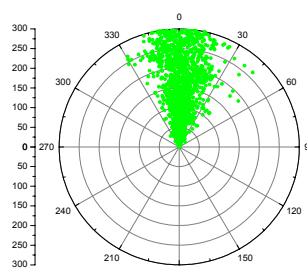
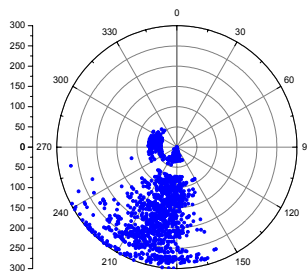
200 K



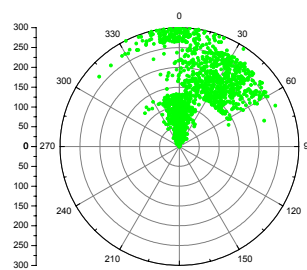
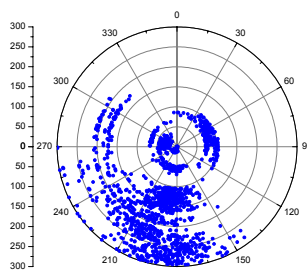
300 K



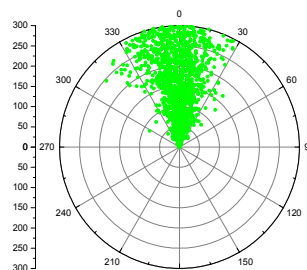
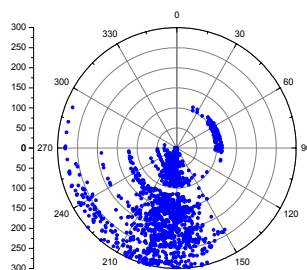
400 K



500 K



600 K



700 K

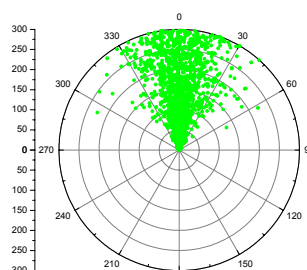
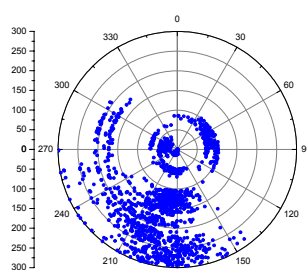


Abb. 41 – Torsionswinkelentwicklung in Polystyrol

Torsionswinkel im Kettenrückgrat: ϕ_1

In der CF_3 -PQP-Kette sind für die Torsion ϕ_1 bis hin zu einer Temperatur von 400 K nur Fluktuationen um die Lage des Minimums, einen trans-Zustand, zu beobachten. Die Fluktuationsbreite nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu. Erst bei hohen Temperaturen von über 500 K sind innerhalb der Simulationszeit von 300 ps erste Torsionssprünge zu beobachten, deren Häufigkeit bei weiterer Temperaturerhöhung zunimmt. Über den gesamten Temperaturbereich bleibt dabei – trotz der einsetzenden Torsionsübergänge – der trans-Zustand bevorzugt.

Dieses Bild wird durch die über die Simulationszeit gemittelte Torsionswinkelverteilung, die in Abbildung 42 als Histogramm dargestellt ist, bestätigt. Die auftretenden Torsionswinkel sind bei tiefen Temperaturen auf einen engen Winkelbereich um einen Wert von 180° beschränkt. Ab einer Temperatur von 300 K ist eine Verbreiterung der Verteilung zu erkennen, die durch die bei 500 K einsetzenden kurzzeitigen Torsionssprünge eine asymmetrische Form erhält.

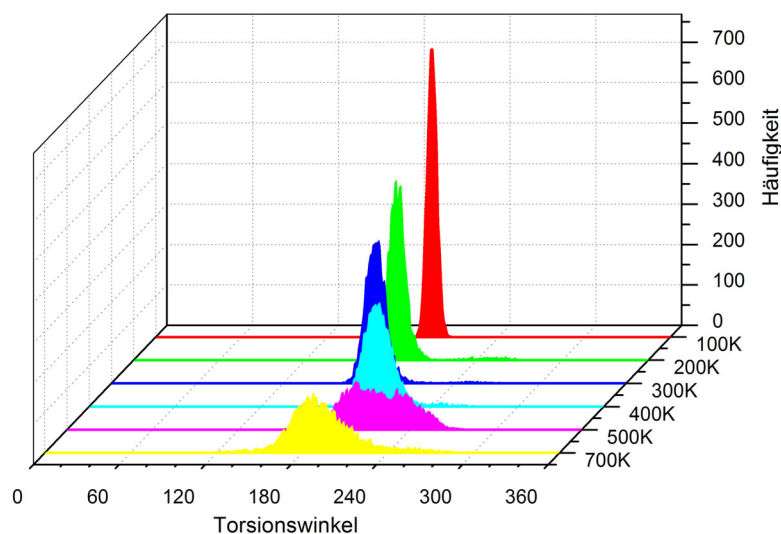


Abb. 42 – CF_3 -PQP, Torsionswinkelverteilung für ϕ_1

Im Polystyrol-Oligomer sind wie in der CF_3 -PQP-Kette bei Temperaturen von 100 K und 200 K keine Torsionsübergänge zu beobachten. Der Torsionswinkel ϕ_1 fluktuiert auch hier um seine Gleichgewichtslage, einen trans-Zustand. Im Gegensatz zum CF_3 -PQP treten jedoch im Polystyrol-Modell bereits ab einer Temperatur von 300 K erste Sprünge auf, deren Häufigkeit mit steigender Temperatur stark zunimmt.

Die entsprechende Torsionswinkelverteilung in Abbildung 43 zeigt bei tiefen Temperaturen eine ausschließliche Besetzung des zu Beginn der Simulation vorliegenden trans-Zustands. Mit dem Einsetzen erster Torsionssprüngen bei einer Temperatur von 300 K erfolgt die zusätzliche Besetzung zweier gauche-Konformationen, deren relative Häufigkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

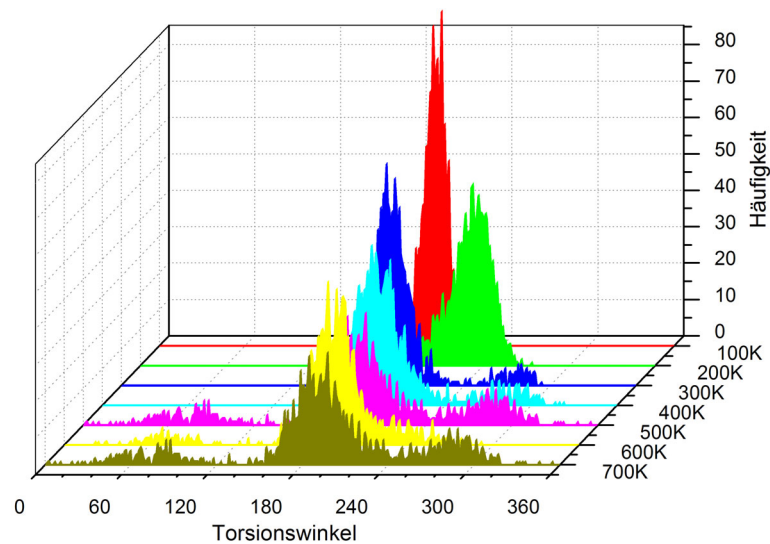


Abb. 43 – Polystyrol, Torsionswinkelverteilung für ϕ_1

Rotation der lateralen Substituenten: ϕ_2

Für den Torsionswinkel ϕ_2 , der Position des lateralen Substituenten relativ zur Hauptkette, sind im CF_3 -PQP- wie auch im Polystyrol-Modell über den kompletten Temperaturbereich keine Sprünge zu beobachten. Durch sterische Wechselwirkungen mit benachbarten Substituenten wird der für Torsionsübergänge nötige Raum so stark eingeschränkt, dass die isolierte Rotation eines lateralen Substituenten praktisch unterbunden wird.

Dementsprechend zeigen die in Abbildungen 44 und 45 dargestellten Torsionswinkelverteilungen für beide Systeme einen identischen Verlauf, der Winkel ϕ_2 fluktuiert um seine Gleichgewichtslage von 0° . Außer einer Verbreiterung der Verteilung durch thermische Fluktuationen bei zunehmender Temperatur ist keine Besetzung zusätzlicher Minima zu erkennen.

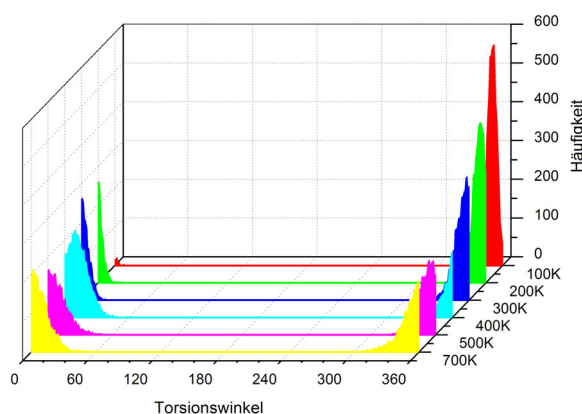


Abb. 44 – CF_3 -PQP, Torsionswinkelverteilung für ϕ_2

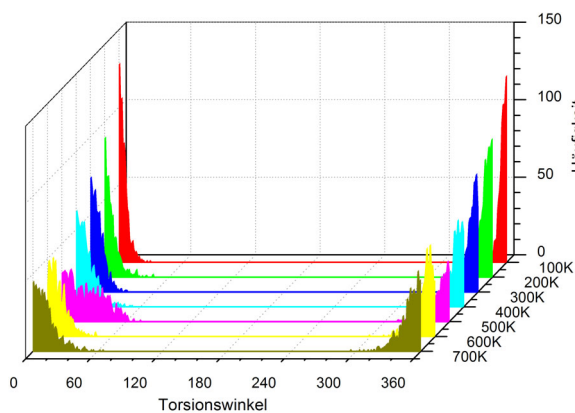


Abb. 45 – Polystyrol, Torsionswinkelverteilung für ϕ_2

Torsionsübergänge innerhalb der lateralen Substituenten: ϕ_3

Für die Phenyl-Phenyl-Rotation innerhalb der lateralen Substituenten der Poly(vinylquaterphenylene) sind aufgrund der unterschiedlichen Barrierenhöhen im Rotationspotential zwei unterschiedliche Übergänge zu erwarten. Bei niedrigen Temperaturen sollten Übergänge zunächst über den energetisch günstigeren orthogonalen Übergangszustand verlaufen, bevor bei höheren Temperaturen die Barriere des planaren Übergangszustands überwunden werden kann.

Bei Temperaturen von 100 K und 200 K treten für die Phenyl-Phenyl-Torsion im Verlauf der Simulation nur Fluktuationen in Potentialminimum auf. Der bei 200 K zu beobachtende Torsionssprung über den ungünstigeren planaren Übergangszustand gleich nach Beginn der Simulation fällt in die Äquilibrationsphase der Simulation und ist damit nicht repräsentativ. Während bei einer Simulationstemperatur von 300 K vereinzelte Übergänge über den orthogonalen Übergangszustand zu erkennen sind, ermöglicht die weitere Erhöhung der Temperatur ab 400 K auch Übergänge über den ungünstigeren planaren Übergangszustand, so dass der komplette Torsionswinkelbereich zugänglich wird.

Die in Abbildung 46 dargestellte Torsionswinkelverteilung für die Phenyl-Phenyl-Torsion bestätigt das aus der dynamischen Betrachtung gewonnene Bild. Ab einer Temperatur von 300 K führt das Einsetzen von Torsionssprüngen zur Besetzung unterschiedlicher Potentialminima. Mit steigender Sprungfrequenz erfolgt bei hohen Temperaturen eine gleichmäßige Besetzung aller Zustände.

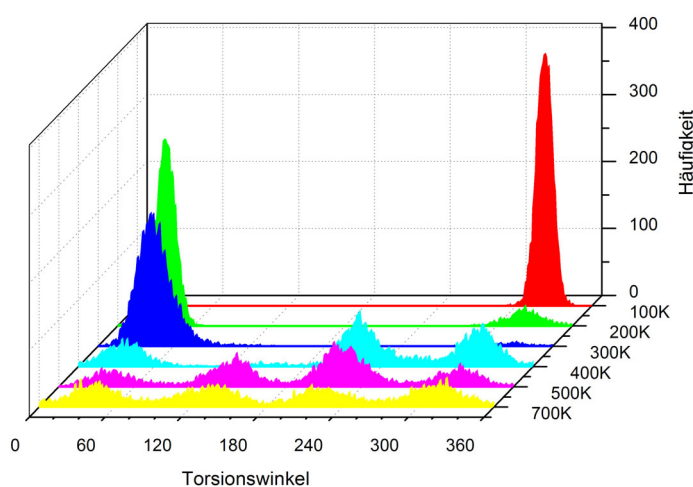


Abb. 46 – CF_3 -PQP, Torsionswinkelverteilung für ϕ_3

5.5. Zusammenfassung

Verglichen mit der semiflexiblen Polystyrol-Kette [13] sind im CF₃-PQP als Vertreter der Poly(vinylquaterphenylene) innerhalb der verwendeten Simulationszeiten Torsionssprünge auch bei hohen Temperaturen kaum zu beobachten. Die Dynamik des Systems wird durch die starren lateralen Substituenten stark eingeschränkt, die durch Wechselwirkungen entlang der Kette das Auftreten isolierter Torsionswinkelübergänge behindern.

Als alternativer Mechanismus für Strukturrelaxationen ist hier das Modell der gekoppelten Librationen [82, 83] vorstellbar. Dabei werden Konformationswechsel durch Fluktuationen innerhalb der einzelnen Potentialminima in einem kooperativen Prozess realisiert, der innerhalb der relativ kurzen molekulardynamischen Simulationszeitskalen jedoch nur schwer zu erfassen ist.

Die Untersuchung der lokalen Kettendynamik ergibt damit zusammen mit der vorne beschriebene Konformationsanalyse für die Poly(vinylquaterphenylene) trotz des Fehlens hoher intrinsischer Rotationsbarrieren innerhalb der Hauptkette das Strukturmodell eines teilweise starren – bestenfalls semiflexiblen – Moleküls.

Durch die Kombination des flexiblen Kettenrückgrats mit starren lateralen Substituenten sollten isolierte Einzelketten mit nicht zu hohen Molekulargewichten in Lösung in Ketten-gestalt sogenannter „molekularer Flaschenbürsten“ („Molecular Bottle Brush“ / „Hairy Rod“) vorliegen. Für den Bulk-Zustand sind hingegen bedingt durch die große Anzahl der möglichen Rotationsfreiheitsgrade und die eingeschränkte Dynamik amorphe Strukturen mit hohen Glasübergangstemperaturen zu erwarten.

6. Kettengestalt isolierter Poly(vinylquaterphenylene)

Die Analyse der lokalen Kettenkonformation und Dynamik legt für die Poly(vinylquaterphenylene) im gelösten Zustand das Strukturmodell der „molekularen Flaschenbürste“ nahe. Zur Überprüfung dieser Modellvorstellung erfolgt in folgenden Kapitel die Diskussion der Kettengestalt isolierter Poly(vinylquaterphenylene)-Moleküle unter Verwendung von Computersimulationen und experimentellen Daten. Im Einzelnen werden molekulardynamische Simulationen isolierter Polymerketten unter Vakuumrandbedingungen, Computersimulationen unter expliziter Berücksichtigung des Lösungsmittels sowie die experimentelle Charakterisierung der Kettengestalt gelöster Polymere durch Synchrotronkleinwinkelstreuung diskutiert.

6.1. Computersimulation isolierter Polymerketten

Molekulardynamische Simulationen unter Vakuumrandbedingungen stellen eine technisch einfache atomistische Simulationsmethode zur Berechnung der Gestalt isolierter Polymerketten dar. Die Vernachlässigung jeglicher intermolekularer Wechselwirkungen des Makromoleküls mit seiner Umgebung entspricht dabei in der Realität dem Grenzfall eines sehr schlechten Lösungsmittels [84].

Die ausschließlich vorliegenden intramolekularen Kräfte führen in Abwesenheit starker elektrostatischer Wechselwirkungen bei flexiblen Polymeren zum Zustand der kollabierten Kette. Je nach Simulationsbedingungen und Systemgröße ist dieser Kettenkollaps bei Raumtemperatur innerhalb einer Zeitskala von wenigen Picosekunden zu beobachten [11].

Die eingeschränkte Dynamik semiflexibler und starrer Systeme führt zu einer erheblichen Verlangsamung dieses Prozesses. Die Moleküle werden durch die fehlenden Relaxationsmöglichkeiten mit hoher Wahrscheinlichkeit in einem energetisch ungünstigen Zustand auf der Energiehyperfläche gefangen, der auch durch lange Simulationszeiten bei tiefen Temperaturen nicht verlassen werden kann.

6.1.1. Simulationsbedingungen und Modelle

Die molekulardynamische (MD) Simulation der Poly(vinylquaterphenylene)-Einzelketten erfolgt unter Verwendung des angepassten Dreiding-Kraftfeldes mit atomaren Partialladungen auf Basis des elektrostatischen Potentials. Als Startstrukturen für die Simulationen werden Polymerketten in einer gestreckten Kettenkonformation mit Cerius² aufgebaut und über jeweils 2000 Schritte energieminiert. Die eigentlichen MD-Simulationen werden mit dem Programm DL-POLY im NVT-Ensemble – bei konstanter Teilchenzahl, Volumen und Temperatur – durchgeführt. Zur Temperaturkontrolle wird ein Hoover-Thermostat eingesetzt. Die Reichweite der nichtbindenden Wechselwirkungen wird durch die Einführung eines Cutoffs im Abstand von 14 Å terminiert, wobei durch Einsatz einer Switching-Funktion [69] ein stetiger Potentialverlauf gewährleistet wird.

6.1.2. Molekulardynamische Simulationen bei Raumtemperatur

Die Auswertung der lokalen Kettendynamik im vorangegangenen Kapitel ergibt für die Poly(vinylquaterphenylene) nach de Gennes ein dynamisch unflexibles Verhalten bis hin zu hohen Simulationstemperaturen. Trotz des Fehlens intrinsischer Rotationsbarrieren wird die Änderung der Kettenkonformation durch sterische Wechselwirkungen der lateralen Substituenten untereinander stark behindert.

Die Simulation eines CF_3 -PQP-Modellsystems aus 150 Wiederholungseinheiten, entsprechend einem Molekulargewicht von 70265 g mol^{-1} , unter Vakuumrandbedingungen bei einer Temperatur von 300 K und unter Verwendung der oben beschriebenen Parameter führt dennoch innerhalb eines Zeitraums von 300 ps zum Kollabieren der Kette. Die resultierende expandierte Knäuelstruktur nach einer Gesamtsimulationszeit von 4000 ps ist in Abbildung 47 gut zu erkennen.

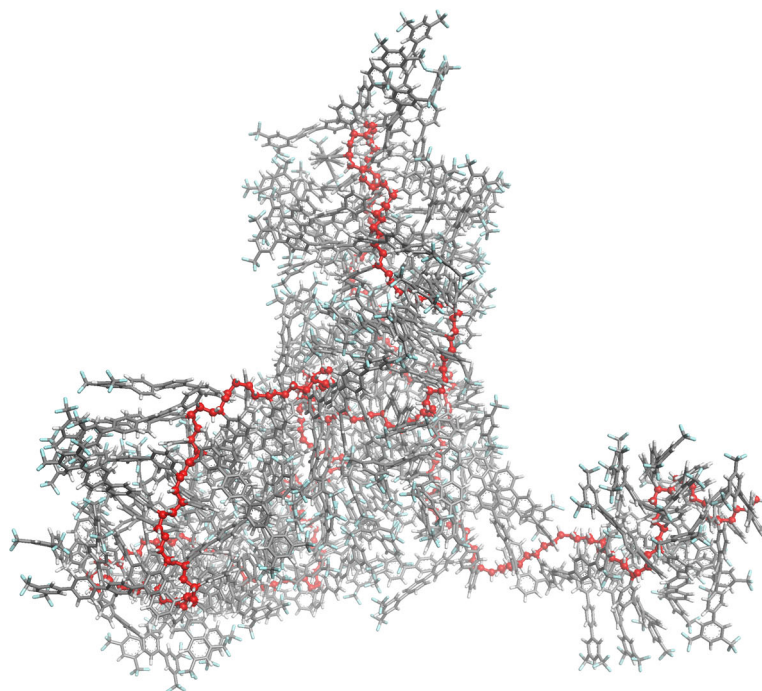


Abb. 47 – CF_3 -PQP Einzelkette bei 300K nach 4000 ps

Die potentielle Energie (Abb. X) des Systems erreicht innerhalb eines Zeitraums von rund 600 ps nach Beginn der Simulation einen nahezu stationären Wert, der mit dem Erreichen eines Gleichgewichtszustands gleichgesetzt werden könnte.

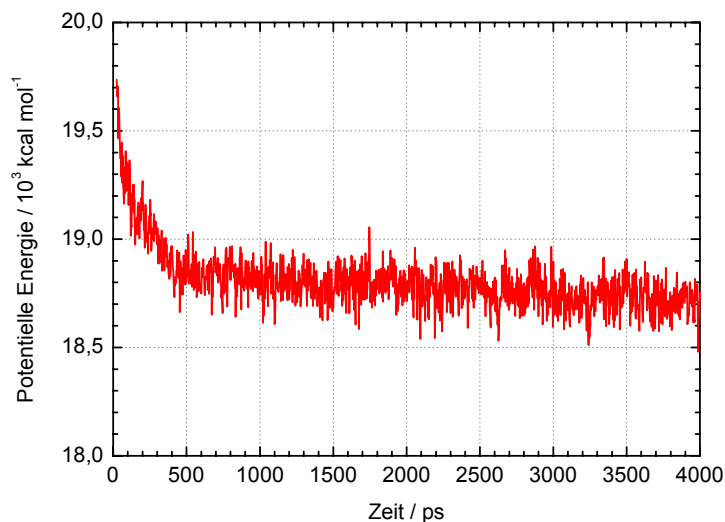


Abb. 48 – CF_3 -PQP, Verlauf der potentiellen Energie

Dass hier dennoch der oben beschriebene Fall eines eingefrorenen Nichtgleichgewichts vorliegt, wird durch die Analyse der Kettendimensionen deutlich. In Abbildung 49 sind der zeitliche Verlauf von Gyrationradius R_G und Kettenendabstand r dargestellt.

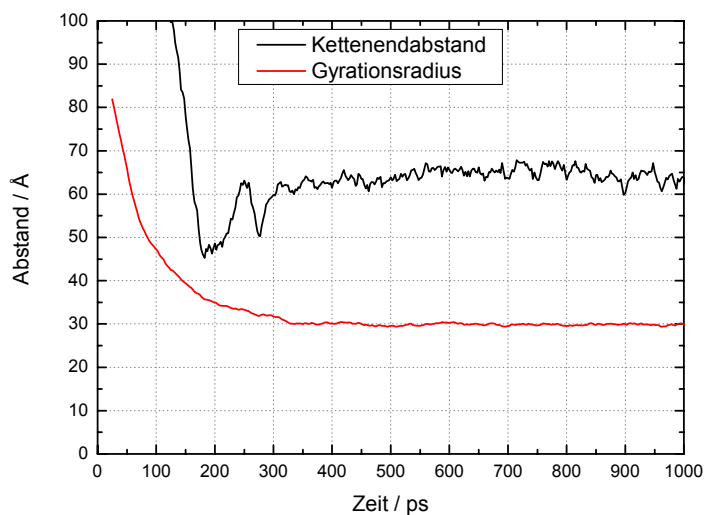


Abb. 49 – CF_3 -PQP Einzelkette aus 150 Repetiereinheiten, Gyrationradius und Kettenendabstand

Der Kettenendabstand R fällt innerhalb eines Zeitraums von etwa 300 ps von anfänglichen 307 Å innerhalb der gestreckten Kette auf einen Mittelwert von $\langle r \rangle = 60 \pm 3$ Å ab. Der Gyrationradius zeigt einen ähnlichen Verlauf und nähert sich nach etwa 400 ps einem stationären Mittelwert von $\langle R_G \rangle = 29,2 \pm 0,5$ Å an. Mit diesen Parametern ist die Berechnung des charakteristischen Verhältnisses C_n (Gl. 4) möglich. Die Verwendung einer C-C-Bindungslänge von 1,54 Å führt zu einem Wert von $C_{150} = 5,1$. Das Verhältnis ρ (Gl. 5) der Quadrate der Mittelwerte von Kettenendabstand und Gyrationradius beträgt $\rho = 4,2$. Beide Werte liegen damit in einem Bereich zwischen idealem statistischen Knäuel und kollabierter Kette.

Bereits in der Auftragung der zeitlichen Entwicklung des Kettenendabstands ist jedoch die geringe Fluktuationsbreite nach Erreichen eines stationären Wertes auffällig. Das in Abbildung 50 dargestellte Histogramm macht die geringe Breite der entsprechenden Verteilung deutlich; die Halbwertsbreite einer an das Histogramm angepassten Gauß-Verteilung beträgt nur 8,5 Å. Nach dem anfänglichen Kettenkollaps sind keine signifikanten Konformationsänderungen zu beobachten. Unter Berücksichtigung der Kettenlänge, der Kettenendabstand in der gestreckten Startkonformation beträgt über 300 Å, wird hierdurch das Einfrieren der Kette in einem nichtrepräsentativen Zustand deutlich.

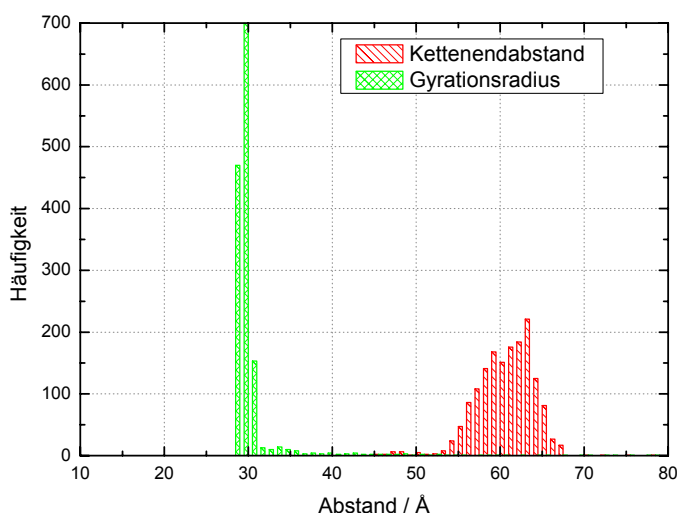


Abb. 50 – CF_3 -PQP Einzelkette aus 150 Repetiereinheiten, Verteilung des Gyrationradius und Kettenendabstands

6.1.3. Quenched Dynamics an Einzelketten

Die durch die starren lateralen Substituenten innerhalb der Poly(vinylquaterphenylene) induzierte Rotationsbehinderung kann durch eine geänderte Simulationsstrategie umgangen werden. Die Verwendung eines „Quenched Dynamics“-Ansatzes ermöglicht dabei durch die Verwendung hoher Simulationstemperaturen das Überwinden interner Energiebarrieren.

Im Folgenden wird die Kettengestalt unter Vakuumrandbedingungen für CF₃-PQP- und Polystyrol-Ketten aus 100 Monomereinheiten mittels einer Quenched Dynamics Simulation untersucht. Der Aufbau der Startstrukturen erfolgt analog zum oben beschriebenen Verfahren. Die Polymerketten werden in einer gestreckten Konformation aufgebaut und jeweils über 2000 Schritte minimiert. Der anschließende Simulationslauf besteht aus abwechselnden Molekulardynamikzyklen bei hohen und tiefen Simulationstemperaturen von 1000 K bzw. 300 K unter Verwendung der oben beschriebenen Parameter. Zur Verkürzung des Zeitbedarfs der Simulation wird zusätzlich ein Multiple-Timestep-Algorithmus [69] eingesetzt. Die einzelnen zu berechnenden nichtbindenden Wechselwirkungsterme werden dabei in Zonen eingeteilt und abhängig von der Entfernung in unterschiedlichen Zeitintervallen neu berechnet.

Die Simulationen werden bei einer Temperatur von 1000 K gestartet. Durch die Verwendung dieser für organische Polymere unrealistisch hohen Temperatur wird dem System ein ausreichend hoher Energiebetrag zur Überwindung möglicher Potentialbarrieren zur Verfügung gestellt. Nach einer Simulationsdauer von 300 ps werden die simulierten Einzelketten auf eine Temperatur von 300 K abgeschreckt („quenching“). Die Simulation wird für 200 ps bei dieser Temperatur weitergeführt, um ein Annähern an einen stationären Zustand zu gewährleisten. Nach Ablauf dieser Tieftemperaturphase wird die Simulationstemperatur wieder sprunghaft auf den anfänglichen Wert von 1000 K erhöht.

Die zyklische Anwendung dieses Temperaturprofils ermöglicht die Erzeugung voneinander unabhängiger Kettenkonformationen für eine Temperatur von 300 K und somit ein repräsentativeres Modell der Kettengestalt. Ein entscheidender Nachteil des Verfahrens ist der hohe Zeitbedarf der Simulation. Ein Erreichen eines echten statistischen Mittelwertes ist nicht möglich, da in einem praktikablen Zeitrahmen selbst bei Anwendung fortge-

schrittener Simulationstechniken wie Parallelverarbeitung und Multiple-Timestep-Algorithmen nur äquilibrierte Einzelstrukturen erzeugt werden können.

Die Quenched Dynamics Simulation führt erwartungsgemäß für beide Polymersysteme zum Kettenkollaps unter Ausbildung einer Knäuelstruktur. Aufgrund der relativ kurzen Kettensegmente und der oben diskutierten Beschränkung auf wenige Einzelstrukturen ist die Beschreibung der Kettendimensionen mit Hilfe statistischer Verfahren nicht sinnvoll; eine Diskussion der Kettengestalt kann nur als Abschätzung anhand einzelner Kettenparameter erfolgen.

In Abbildung 51 sind exemplarische CF_3 -PQP- und PS-Strukturen für eine Simulationstemperatur von 300 K nach Ende der Dynamik-Simulation dargestellt. Der Vergleich der ebenfalls abgebildeten Kohlenstoff-Hauptketten macht die relativ zum Polystyrol-Kettenrückgrat expandierte Knäuelgestalt der CF_3 -PQP-Hauptkette deutlich.

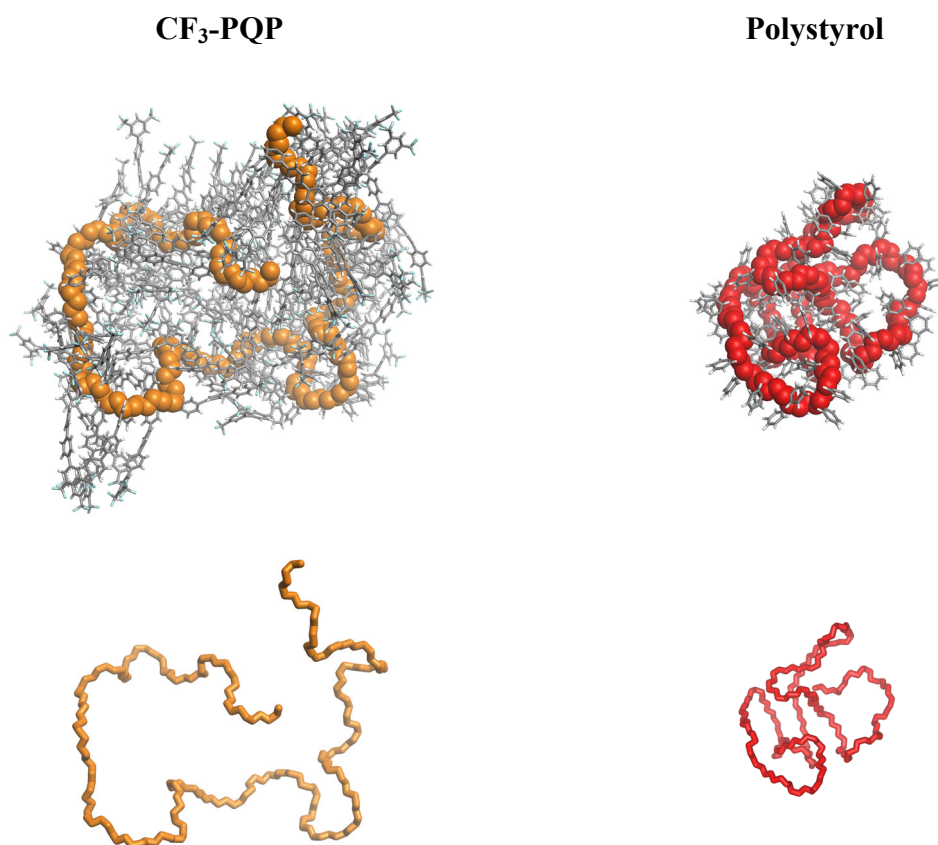


Abb. 51 – Einzelketten im Vakuum, CF_3 -PQP und Polystyrol

Ein Vergleich der Gyrationenradien der Kohlenstoffhauptketten – also unter Vernachlässigung der jeweiligen lateralen Substituenten – bestätigt dieses Bild. Die Mittelwertbildung über alle 300 K-Segmente der Quenched Dynamics-Simulationen ergibt für das CF₃-PQP-System einen Gyrationradius von 19,6 Å. Der entsprechende Wert für die Polystyrol-Hauptkette ist dagegen mit 14,1 Å deutlich niedriger.

Die Diskussion der Resultate macht deutlich, dass zur Beschreibung der Kettengestalt isolierter Poly(vinylquaterphenylene)-Ketten Simulationen an Einzelketten unter Vakuumrandbedingungen nur sehr eingeschränkt verwendbar sind. Die Vernachlässigung jeglicher intermolekularer Wechselwirkungen führt, genügend lange Simulationszeiten oder hohe Temperaturen vorausgesetzt, in jedem Fall zum Kollabieren der Polymerketten und kann damit als Grenzfall eines schlechten Lösungsmittels angesehen werden. Eine Simulation der Kettengestalt unter realen Umgebungsbedingungen wird hingegen die explizite Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen gelöstem Polymer und umgebenden Lösungsmittel erfordern.

6.2. Simulation von Polymerketten im Lösungsmittel

Zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten in Molekulardynamik-Simulationen bestehen verschiedene theoretische Verfahren mit unterschiedlichem Abstraktionsgrad [38]. Der realitätsnächste, wenngleich auch rechenintensivste dieser Ansätze beinhaltet die volle atomistische Simulation des untersuchten Systems, also die explizite Berechnung des solvatisierten Moleküls mit allen umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Ein großer Vorteil dieser Verfahrensweise liegt darin begründet, dass auf die Einführung von Näherungen wie Verwendung mittlerer Potentiale verzichtet werden kann. Die Qualität der Simulation hängt alleine von den verwendeten Kraftfeldparametern ab. Durch die explizite Berücksichtigung aller Lösungsmittelmoleküle steigt jedoch die Größe der zu berechnenden Modellsysteme extrem stark an, so dass die Simulationen auf relativ niedermolekulare Spezies beschränkt sind.

6.2.1. Lösungsmittelmodell

An das für die Simulationen verwendete Lösungsmittelmodell werden verschiedene Anforderungen gestellt. Es sollte sich um ein gängiges organisches Lösungsmittel mit bekannten Eigenschaften handeln, dessen interne Strukturbildung ausschließlich über nichtdirektionale nichtbindende Wechselwirkungen, also ohne Ausbildung von Wasserstoffbrücken, erfolgt. Um eine möglichst schnelle Äquilibration des Systems zu gewährleisten, sollten die einzelnen Solvatmoleküle außerdem über eine möglichst einfache Geometrie mit wenigen internen Freiheitsgraden verfügen.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde Dichlormethan (CH_2Cl_2) als Lösungsmittelmodell ausgewählt. Die ohnehin schon einfache Molekülgeometrie kann durch die Verwendung eines „United Atom“-Modells, in dem die beiden Wasserstoffatome zusammen mit dem zentralen Kohlenstoffatom beschrieben werden, weiter vereinfacht werden. Die daraus resultierende Reduktion auf drei Atome pro Solvatmolekül bietet weiterhin den Vorteil, dass Dichlormethan analog zu den weit verbreiteten Wassermolekülen bei der Simulation biologischer Systeme [85] im Kraftfeld über lediglich drei Bindungsparameter beschrieben werden kann.

Für das „All Atom“-Modell mit seinen insgesamt fünf Atomen wären bereits insgesamt 10 Bindungsterme, aufgeteilt in 4 Bindungsterme und 6 Winkelsterme, erforderlich. Beide Modelle sind zur Veranschaulichung in Abbildung 52 dargestellt.

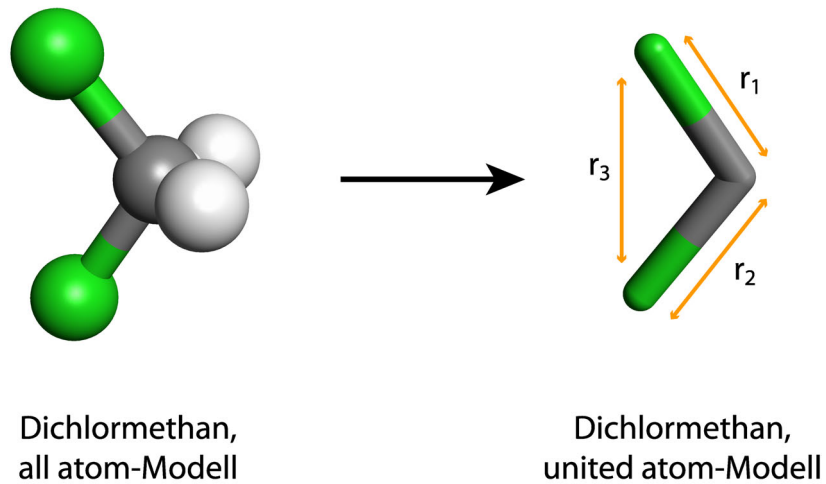


Abb. 52 – Lösungsmittelmodelle

6.2.2. Aufbau der Modellsysteme und Simulation

Die Simulation der solvatisierten Poly(vinylquaterphenylene) erfolgt unter Verwendung periodischer Randbedingungen. Zum Erzeugen einer Startstruktur wird um eine Polymerkette in einer gestreckten Kettenkonformation eine kubische Simulationszelle aufgebaut und mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Die Dimensionen der Zelle müssen dabei so groß gewählt werden, dass das solvatisierte Poly(vinylquaterphenylene)-Modell allseitig von mehreren Lagen der Lösungsmittelmoleküle umgeben ist. Für ein aus 25 Wiederholungseinheiten bestehendes Oligomer ist daher aufgrund des Kettenendabstandes in der gestreckten Konformation von rund 50 Å eine mindestens ähnlich dimensionierte Kantenlänge der Zelle erforderlich.

Der Aufbau der Startstrukturen erfolgt unter Verwendung des Amorphous-Builder-Moduls des Cerius²-Pakets. Die zu solvatisierenden Polymerketten werden unter Fixierung ihrer Kettenkonformation zufällig mit einer festgelegten Anzahl Lösungsmittelmoleküle in eine kubische Zelle gepackt. Die Zellkonstanten werden dabei so variiert, dass die Dichte des resultierenden Systems einem vorgegebenen Wert entspricht.

Nach diesem Verfahren werden mehrere Simulationszellen für verschiedene, aus 25 Monomereinheiten bestehende Poly(vinylquaterphenylene)-Ketten aufgebaut. Als Dichte wird der Literaturwert des reinen Lösungsmittels bei 20 °C von 1,32 g cm⁻³ vorgegeben. Unter diesen Voraussetzungen führt die Verwendung von 1024 Solvensmolekülen zu Simulationszellen, deren Dimensionen den oben gestellten Anforderungen genügen. Neben den Poly(vinylquaterphenylene)-Zellen wird als Referenz zusätzlich eine Polystyrol-Kette unter analogen Bedingungen simuliert.

Die erzeugten Startstrukturen erreichen aufgrund der großen Anzahl molekularer Einheiten bereits eine recht gute Raumerfüllung. Bedingt durch den zum Aufbau verwendeten Algorithmus ist jedoch die Bildung energetisch ungünstiger enger Kontaktpaare nicht zu vermeiden, so dass eine sorgfältige Äquilibration der Systeme vor Beginn der eigentlichen Simulationen unumgänglich wird. Im ersten Schritt werden dazu die Simulationszellen unter Fixierung der Zellparameter über 1000 Schritte energieminiert und anschliessend in Quenched Dynamics Simulationen im NVT-Ensemble abwechselnd bei Simulationstemperaturen von 1000 K und 0 K äquilibriert. Zur Beschleunigung der Simulation wird auch hier durchgängig ein Multiple-Timestep-Algorithmus verwendet.

Die Reichweite der nichtbindenden Wechselwirkungen wird durch einen Cutoffs auf 10 Å begrenzt, wobei durch die Verwendung eines „Distance Dependent Dielectrics“-Verfahrens [69] durch die abstandsabhängige Variation der Dielektrizitätskonstanten ein Abklingen der elektrostatischen Wechselwirkungen realisiert wird.

Nach Abschluss dieser Äquilibrierungsphase erfolgt auf Basis der energetisch günstigsten Tieftemperaturgeometrie der Quench-Dynamik der Start der eigentlichen Molekular-dynamik-Simulationen, die ebenfalls im NVT-Ensemble ausgeführt werden, um das Volumen der Simulationszellen konstant zu halten und damit eine Expansion bei hohen Temperaturen zu unterbinden. Die Behandlung der nichtbindenden Wechselwirkungen erfolgt unter Verwendung der oben beschriebenen Parameter. Zur Temperaturkontrolle wird wie in allen Simulationen ein Hoover-Typ Thermostat verwendet.

Um das Erreichen eines möglichst günstigen energetischen Zustands zu gewährleisten, erfolgt die Dynamik-Simulation unter Verwendung einer Simulated Annealing Strategie, bei der das System ausgehend von einer hohen Starttemperatur von 1000 K in diskreten Temperaturintervallen von 100 K bis zum Erreichen einer Endtemperatur von 300 K langsam abgekühlt wird. Die Simulationszeit innerhalb der einzelnen Temperaturintervalle beträgt jeweils 500 ps, um das Erreichen eines stationären Zustands zu gewährleisten.

6.2.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Simulationen der verschiedenen solvatisierten Polymere werden über eine Gesamtzeit von etwa 3000 ps durchgeführt. In Abbildung 53 ist die Simulationszelle einer äquilibrierten CF_3 -PQP-Kette mit allen umgebenden Lösungsmittelmolekülen dargestellt. Zur besseren Erkennbarkeit ist zusätzlich das Eigenvolumen der Polymerkette dargestellt. Zur Diskussion der Simulationsergebnisse werden Lösungsmittelmoleküle und Polymerkette getrennt betrachtet.

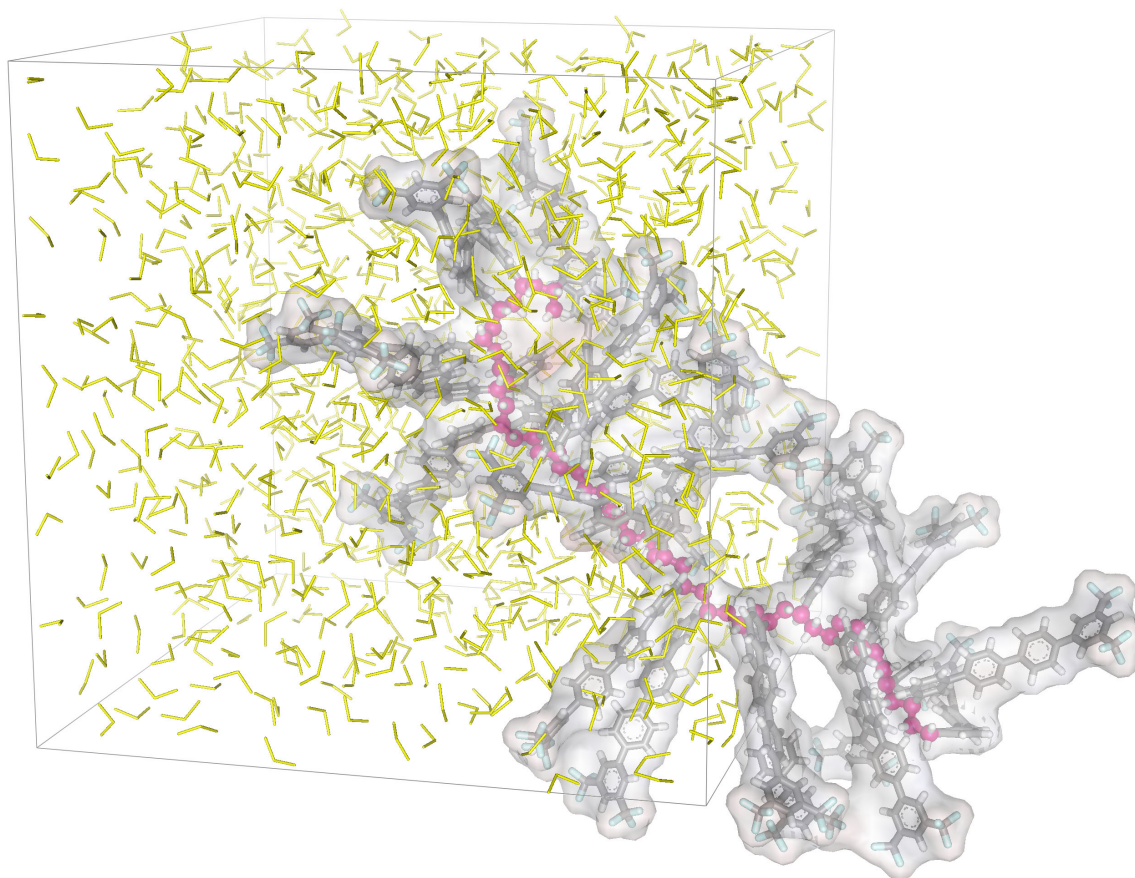


Abb. 53 – CF_3 -PQP-Kette im Lösungsmittel

6.2.3.1. Struktur des Lösungsmittels

Eine Abschätzung der Qualität der simulierten Zellen kann anhand der Struktur des Lösungsmittels erfolgen. Die in Gleichung 36 dargestellte Radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ gibt dabei die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines Atoms im Abstand r vom Ursprung.

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (\text{Gl. 36})$$

Für kleine Abstände – geringer als der Van-der-Waals-Radius des Ursprungsatoms – hat die Funktion den Wert null, während sie sich für große r -Werte bei teilweise ungeordneten Systemen sich dem Wert eins annähert. Das Vorhandensein einer Fernordnung äußert sich im Auftreten scharfer Maxima bis hin zu großen Abständen.

Die in Abbildung 54 dargestellte Radiale Verteilungsfunktion für die zentralen Kohlenstoffatome der Lösungsmittelmoleküle bei einer Simulationstemperatur von 300 K zeigt eine typische Flüssigkeitsstruktur. Eine Fernordnung ist nicht erkennbar, die breiten periodischen Maxima entsprechen, ausgehend vom Ursprung, den jeweils nächsten Solvathüllen. Mit zunehmendem Abstand verringert sich der Grad der Ordnung, so dass ab einer Entfernung von etwa 15 Å keine signifikante Struktur des simulierten Lösungsmittels mehr zu erkennen ist.

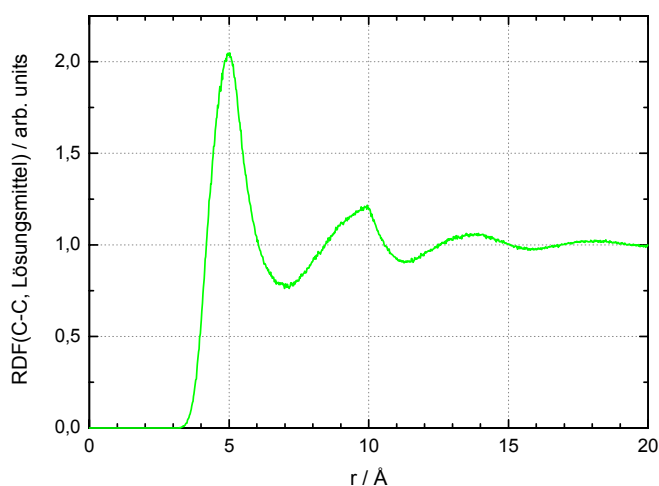


Abb. 54 – Radiale Verteilungsfunktion der Lösungsmittelmoleküle

6.2.3.2. Kettengestalt in Lösung

Nach Abschluss der Annealing-Simulationen zeigen alle simulierten Poly(vinylquaterphenylene) eine expandierte Kettengestalt. Die lateralen Substituenten sind innerhalb lokaler Segmente koplanar zueinander orientiert. Über das gesamte Molekül ist eine isotrope Verteilung der Quaterphenyl-Gruppen bezüglich der Hauptrichtung des Kettenrückgrats zu erkennen.

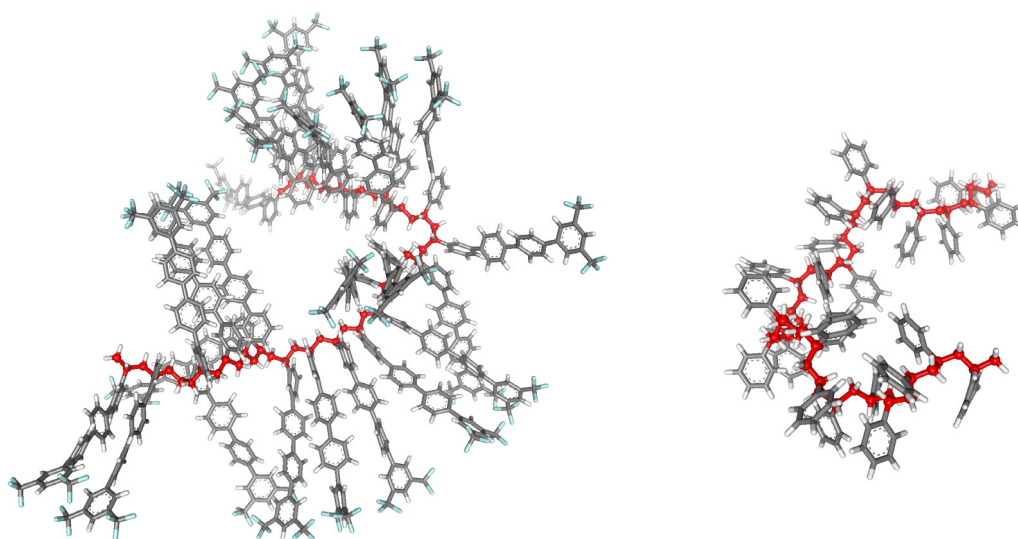


Abb. 55 – Kettengestalt in Lösung: $\text{CF}_3\text{-PQP}$ und Polystyrol

In Abbildung 55 ist die Kettenkonformation einer simulierten $\text{CF}_3\text{-PQP}$ -Kette dargestellt. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Lösungsmittelmoleküle ausgeblendet und das Kettenrückgrat farbig hervorgehoben. Die ebenfalls abgebildete Polystyrol-Kette zeigt unter identischen Simulationsbedingungen eine wesentlich ausgeprägtere Knäuelstruktur.

Analog zu den bereits diskutierten Einzelkettensimulationen unter Vakuumrandbedingungen ist aufgrund der kurzen Kettenlänge der unter Berücksichtigung des Lösungsmittels simulierten Systeme eine statistische Auswertung der Kettendimensionen nicht anwendbar. Der Vergleich der Fluktuationsbreiten der Kettenendabstände der Hauptketten zeigt dennoch qualitativ, dass die Poly(vinylquaterphenylene) zur Ausbildung einer gestreckten Kettenkonformation neigen. In Abbildung 56 sind die Kettenendabstände für

CF₃-PQP und Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Während im CF₃-PQP auch bei hohen Temperaturen, bei denen eine Umorientierung durch Torsionssprünge ermöglicht ist, keine starken Fluktuationen erkennbar sind, führen identische Simulationsparameter im Falle des semiflexiblen Polystyrols zur Ausbildung einer deutlich knäuel-förmigen Kettengestalt.

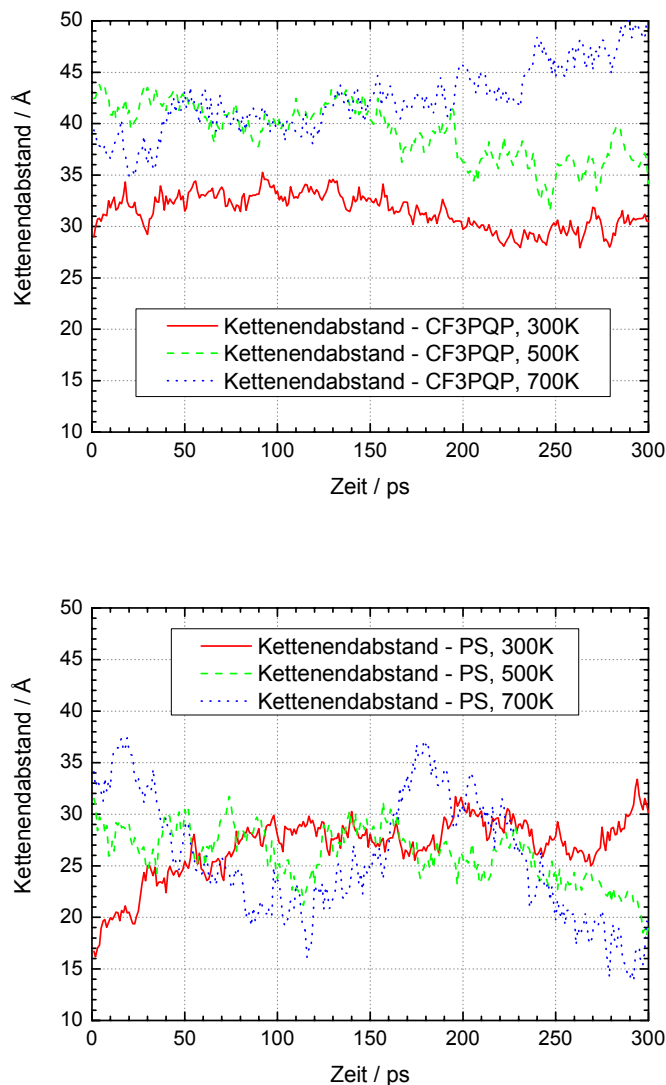


Abb. 56 – Fluktuationen des Kettenendabstands für CF₃-PQP und PS

Die Kettengestalt der solvatisierten Makromoleküle kann über Radiale Verteilungsfunktionen analysiert werden. Für das Kohlenstoffgerüst der CF₃-PQP-Kette in Abbildung 57 zeigt die Radiale Verteilungsfunktion mehrere scharfe Maxima. Den intensivsten Peaks bei Abständen von 1,41 Å, 2,45 Å und 2,80 Å liegen die C-C-Abstände kovalent

gebundener Atompaare (1,2-Wechselwirkungen) beziehungsweise übernächster Nachbarn (1,3-Wechselwirkungen) zugrunde. Die weniger intensiven Maxima im Abstand bis zu Abständen von 5 Å können ebenfalls den intramolekularen Abständen innerhalb der Quaterphenyl-Substituenten zugeordnet werden. Eine eindeutige Identifikation der koplanaren Orientierung der lateralen Substituenten anhand der Radialen Verteilungsfunktionen ist damit nicht möglich.

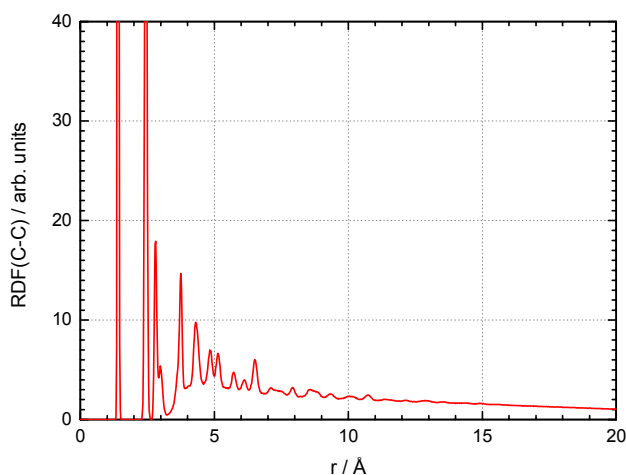


Abb. 57 – Radiale Verteilungsfunktion der Kohlenstoffatome in CF₃-PQP

6.3. Röntgenstreuung an Makromolekülen in Lösung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) ermöglicht die experimentelle Untersuchung der Kettengestalt gelöster Makromoleküle.

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen SAXS-Messungen an gelösten Poly(vinylquaterphenylenen) wurden in Zusammenarbeit mit R. Kleppinger (FOM, Amsterdam) an der EMBL-Beamline im HASYLAB (*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor*) / DESY (*Deutsches Elektronensynchrotron*) sowie an der AUSTRO-SAXS-Beamline des Synchrotron Trieste (ELETTRA) durchgeführt. Die Auswertung der Streudaten erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. W. Ruland (Universität Marburg).

6.3.1. Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Untersuchung des Kleinwinkelstreuerverhaltens der Poly(vinylquaterphenylene) in Lösung erfolgte mittels punktfokussierter monochromatischer Synchrotronstrahlung einer Wellenlänge von 1,5 Å. Der durch die Verwendung unterschiedlicher experimenteller Aufbauten, beispielsweise durch Variation der Kameralänge, zugängliche Messbereich ist in Tabelle 13 zusammengestellt.

	min	max
s / nm^{-1}	0,035	0,654
$d / \text{Å}$	283,1	15,3
$\theta / ^\circ$	0,15	2,81

Tab. 13 – SAXS-Messbereich

Insgesamt wurden verschiedene CF₃-PQP- und TB-PQP-Proben bei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Die Daten der einzelnen untersuchten Systeme sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Nr	Name	M_w	M_n	M_w/M_n	M_{Monomer}	n
1	CF ₃ -PQP	95200	64700	1,47	468,43	203
2	CF ₃ -PQP	59000	32000	1,84	468,43	126
3	CF ₃ -PQP	40700	31300	1,30	468,43	87
4	CF ₃ -PQP	33100	22900	1,45	468,43	71
6	TB-PQP	53870	25750	2,09	444,65	121
7	TB-PQP	33600	29300	1,15	444,65	76
8	TB-PQP	10830	9950	1,09	444,65	24

*Tab. 14 – Untersuchte Polymere (alle Massenangaben in g mol^{-1} ,
n: Kettenlänge in Monomereinheiten auf Basis M_w)*

Als Lösungsmittel wurden Tetrahydrofuran (THF), Toluol und 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) eingesetzt. Da ein signifikanter Lösungsmiteleinfluss auf die Struktur der Streukurven nicht zu erkennen ist, erfolgt die Diskussion der Ergebnisse anhand der in THF gewonnenen Daten.

Vor Beginn der Auswertung sind an den gemessenen Rohdaten verschiedene Korrekturen erforderlich. Zur Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der Detektoreffizienz bei den verwendeten Zeilendetektoren werden die Messdaten mit Hilfe eines durch Leermessungen gewonnenen Intensitätsprofils normiert.

Zur Korrektur des Lösungsmittelanteils an der Gesamtstreuintensität werden Streukurven der reinen Lösungsmittel aufgenommen und von den gemessenen Rohdaten der jeweiligen Poly(vinylquaterphenylene) subtrahiert.

Die Kalibrierung der s-Achse erfolgt durch die Verwendung externer Standards (Collagen).

6.3.2. Ergebnisse und Auswertung

Die Kleinwinkelstreu曲ven aller untersuchten Poly(vinylquaterphenylene) zeigen bei allen verwendeten Konzentrationen und Lösungsmitteln das charakteristische Streuverhalten starrer zylindrischer Partikel. Die logarithmische Auftragung des Produkts aus Streuvektor s und Streuintensität $I(s)$ gegen das Quadrat des Streuvektors s^2 zeigt einen linearen Abfall, aus dessen Steigung mit der Guinier-Näherung für stäbchenförmige Partikel (Gl. 33) der Querschnitts-Gyrationradius der streuenden Polymerketten direkt berechnet werden kann.

In Abbildung 58 sind exemplarisch Streukurven für CF_3 -PQP und TB-PQP in THF bei einer Konzentration von 2 Gew.-% in der entsprechenden Guinier-Auftragung dargestellt.

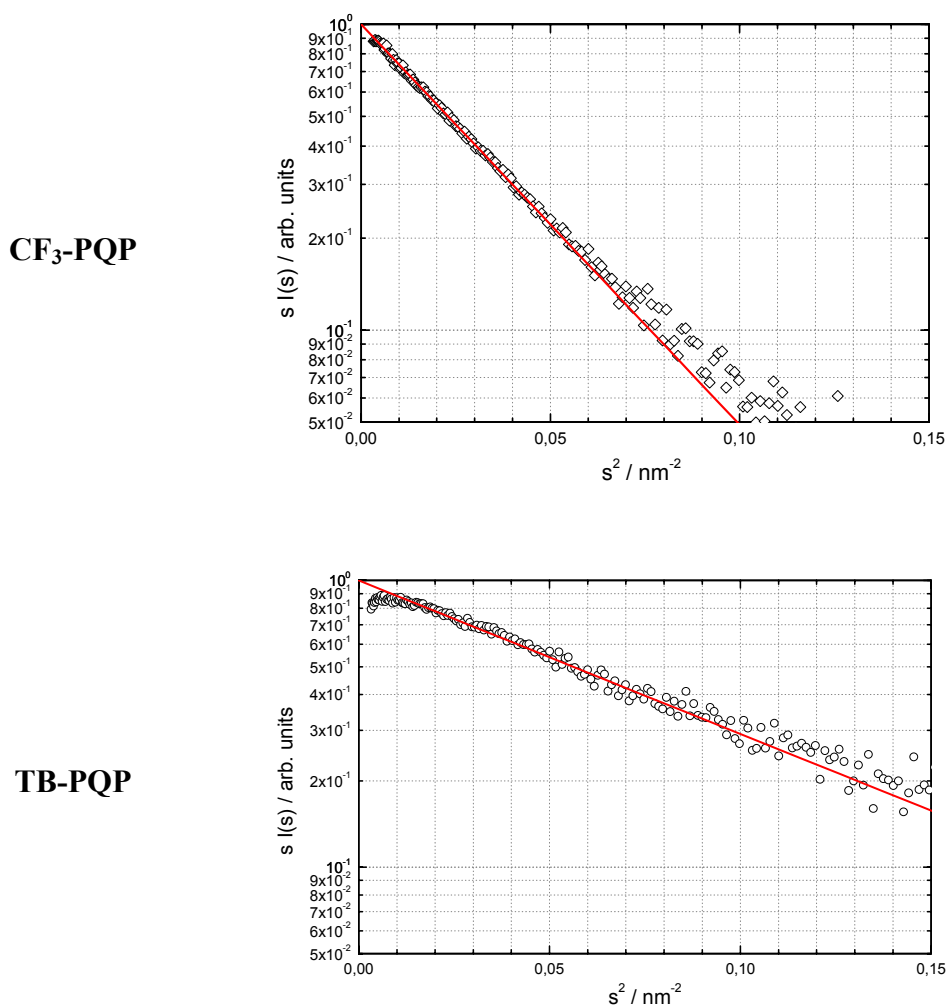


Abb. 58 – Guinier-Plot für CF_3 -PQP und TB-PQP

Die aus den Streukurven berechneten mittleren Querschnitts-Gyrationsradien $R_{G,Q}$ sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Besonders auffällig ist der erhebliche Unterschied der Querschnitts-Gyrationsradien der untersuchten CF_3 -PQP- und TB-PQP-Systeme. Eine nennenswerte Molekulargewichtsabhängigkeit der Kettengestalt in Lösung kann dagegen bei den untersuchten Proben nicht festgestellt werden.

Nr	Polymer	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$\langle R_{G,Q} \rangle / \text{\AA}$
1	CF_3 -PQP	95200	64700	$13,2 \pm 1,4$
2	CF_3 -PQP	59000	32000	$12,1 \pm 1,1$
3	CF_3 -PQP	40700	31300	$12,7 \pm 1,4$
4	CF_3 -PQP	33100	22900	$13,1 \pm 1,4$
6	TB-PQP	53870	25750	$8,2 \pm 1,4$
7	TB-PQP	33600	29300	$9,6 \pm 1,7$
8	TB-PQP	10830	9950	$7,4 \pm 1,6$

Tab. 15 – SAXS-Messungen: Querschnitts-Gyrationsradien

Die Intensität der Vorwärtsstreuung $I(0)$ ist gemäß Gleichung 30 (Kapitel 2) proportional zum Quadrat der Elektronenzahl und damit zum Molekulargewicht der streuenden Partikel. Konzentrationseffekte, wie die Bildung von Aggregaten, bewirken daher über die Änderung des effektiven Molekulargewichts der in Lösung vorliegenden Partikel eine Änderung der Streuintensität bei kleinen Winkeln nahe $I(0)$.

Da die Bestimmung der Kettengestalt der Poly(vinylquaterphenylene) in Lösung das Vorliegen einer Einzelpartikelstreuung voraussetzt, würden Aggregationseffekte die Resultate erheblich verfälschen. Durch die Aufnahme von Streukurven bei unterschiedlichen Konzentrationen kann überprüft werden, ob in den untersuchten Spezies eine Tendenz zur Aggregation vorliegt.

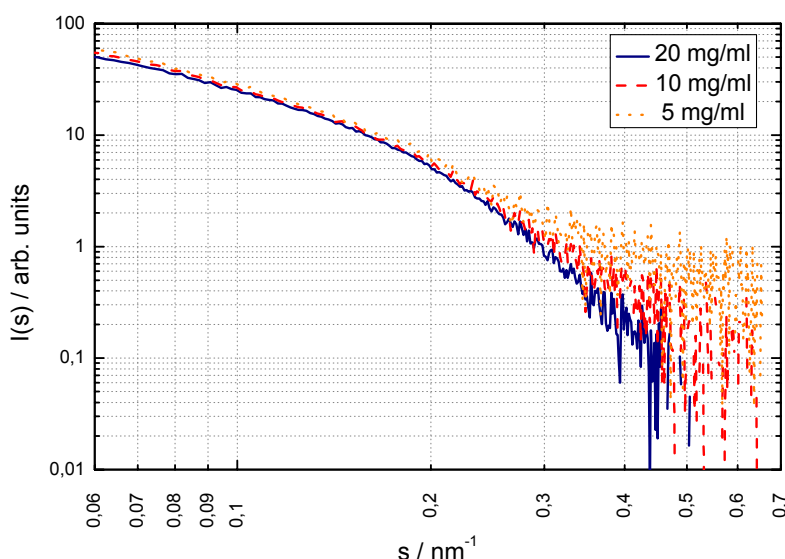


Abb. 59 – $\text{CF}_3\text{-PQP}$ in THF, Konvergenz der Vorwärtsstreuung

In Abbildung 59 sind exemplarisch für die untersuchten Systeme die Streukurven dreier $\text{CF}_3\text{-PQP}$ -Lösungen der Konzentrationen 0,5 Gew.-%, 1,0 Gew.-% und 2,0 Gew.-% in THF in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Die bei kleinen s -Werten identischen Streuintensitäten belegen, dass innerhalb der untersuchten Systeme und Konzentrationen Aggregationseffekte vernachlässigt werden können.

6.3.3. Querschnitts-Gyrationsradien aus Molekülmodellen

Computersimulationen legen für isolierte Poly(vinylquaterphenylene)-Ketten das Strukturmodell der molekularen Flaschenbürsten nahe, in dem die gestreckte Hauptkette durch die Rotationsbehinderung der starren lateralen Substituenten stabilisiert wird. Das für die Poly(vinylquaterphenylene) in Lösung gemessene Streuverhalten starrer Stäbchen steht mit dieser Modellvorstellung im Einklang.

Aus den Streukurven im Kleinwinkelbereich kann als zentraler Strukturparameter der Gyrationsradius des Stabquerschnitts gewonnen werden, dessen Vergleich mit aus Molekülmodellen gewonnenen Daten die Analyse der zugrundeliegenden Kettenkonformation ermöglicht. Die großen Unterschiede innerhalb der untersuchten CF₃-PQP- und TB-PQP-Proben lassen hier unterschiedliche Kettenkonformationen vermuten.

6.3.3.1. Einfache atomistische Modelle

Eine Methode zur Berechnung von Querschnitts-Gyrationsradien $R_{G,Q}$ bietet ein einfacher geometrischer Ansatz auf Basis atomistischer Molekülmodelle. Unter Voraussetzung einer zylindrischen Partikelgestalt, deren z-Achse parallel zur Kettenrichtung orientiert ist, kann $R_{G,Q}$ nach Gleichung 37 berechnet werden.

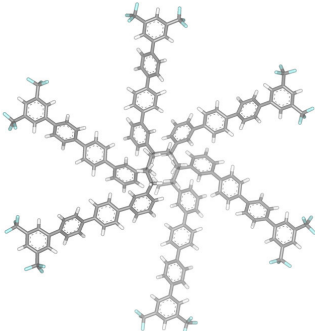
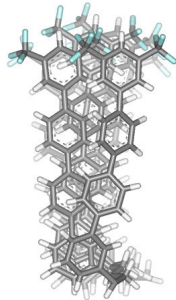
$$R_{G,Q}^2 = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N Z_i \right)^{-2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N Z_j Z_k r_{jk}^2 \quad (\text{Gl. 37})$$

$$r_{jk} = \sqrt{(x_j - x_k)^2 + (y_j - y_k)^2} \quad (\text{Gl. 38})$$

Dabei bezeichnen N die Anzahl der Atome, Z_i die Ordnungszahl sowie r_{jk} den Abstand der Atome j und k innerhalb der xy-Projektion.

Für die Orientierung der Substituenten der untersuchten Poly(vinylquaterphenylene) sind zwei Grenzfälle denkbar: die symmetrische isotrope Verteilung der lateralen Substituenten um ein zentrale Kettenrückgrat (Modell A) sowie die vollständig parallele Orientierung der Seitengruppen zueinander (Modell B). Die vorne diskutierten Simulationsdaten lassen für das Gesamtmolekül trotz paralleler Orientierung der Substituenten innerhalb lokaler Domänen eine isotrope Verteilung der Seitengruppen – entsprechend Modell A –

vermuten. In Tabelle 16 sind die berechneten Querschnitts-Gyrationsradien beider geometrischer Modelle zusammen mit den experimentellen Daten aufgeführt.

	Modell A	Modell B	SAXS
	$\langle R_{G,Q} \rangle / \text{\AA}$	$\langle R_{G,Q} \rangle / \text{\AA}$	$\langle R_{G,Q} \rangle / \text{\AA}$
			
CF₃-PQP	12,96	6,28	$12,8 \pm 1,3$
TB-PQP	12,98	6,34	$8,3 \pm 1,5$

Tab. 16 – Querschnitts-Gyrationsradien aus geometrischen Molekülmodellen

Der Vergleich der berechneten Querschnitts-Gyrationsradien mit den aus den Streuexperimenten gewonnenen Daten zeigt ein überraschendes Ergebnis: Während die experimentell bestimmten Gyrationsradien der CF₃-PQP-Systeme eine gute Übereinstimmung zu den unter Annahme einer isotropen Verteilung der Substituenten (Modell A) berechneten Werten zeigen, scheinen die wesentlich kleineren Querschnitts-Gyrationsradien bei den TB-PQP-Proben auf eine parallele Orientierung der Seitengruppen hinzudeuten.

Das verwendete Modell kann jedoch nur als grobe Näherung betrachtet werden, da die Berechnung von Gyrationsradien zum Vergleich mit experimentellen Daten prinzipiell eine Berücksichtigung des Elektronendichteunterschieds zum Lösungsmittel $\Delta\rho(r)$ erfordert, dieser jedoch hier durch die Annahme $\rho_{LM}=0$ komplett vernachlässigt wurde.

6.3.3.2. Volumenmodell und Dichtekontrastkorrektur

Die Berechnung des Querschnitts-Gyrationsradius $R_{G,Q}$ unter Berücksichtigung der Differenzelektronendichte zum Lösungsmittel $\Delta\rho_{LM}$ kann auf Grundlage eines einfachen Bausteinmodells erfolgen.

Ausgehend von einer zylindrischen Partikelgestalt, deren z-Achse entlang des Kettenrückgrats orientiert ist, werden die lateralen Substituenten der Poly(vinylquaterphenylene) als starre Seitenketten der Länge L betrachtet, die ausgehend vom Kettenrückgrat im Ursprung dieses symmetrisch umgeben.

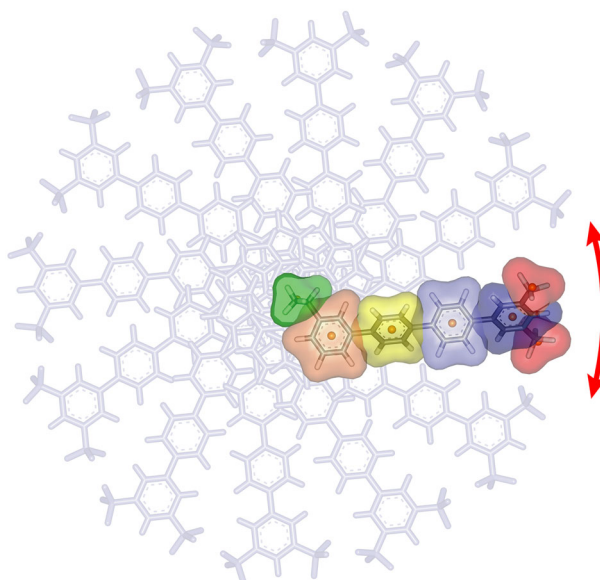


Abb. 60 – Strukturmodell für CF_3 -PQP, Bausteinmodell

Die lateralen Quaterphenyl-Substituenten werden wiederum in einzelne Strukturbausteine unterteilt, deren Positionen durch die Projektion ihrer jeweiligen Schwerpunktskoordinaten in die xy-Ebene definiert werden.

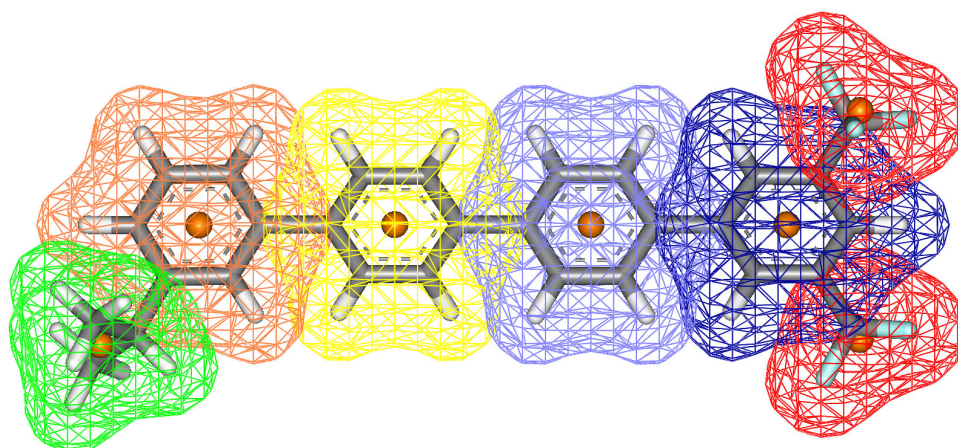


Abb. 61 – Strukturbausteine für CF_3 -PQP

Die einzelnen Bausteine des in Abbildung 61 dargestellten CF_3 -PQP-Modells sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

i	Baustein	Strukturmerkmal
1	C_2H_3	Kettenrückgrat
2	C_6H_4	Phenylring 1
3	C_6H_4	Phenylring 2
4	C_6H_4	Phenylring 3
5	C_6H_3	Phenylring 4
6,7	CF_3	terminaler Substituent
(bzw. C_4H_9)		

Tab. 17 – Strukturbausteine einer Wiederholungseinheit

Mit Hilfe der definierten Bausteine kann die kontinuierliche Elektronendichteverteilung des Quaterphenyl-Systems durch eine Summe einzelner Punktfunktionen an den Positionen r_i ersetzt werden. In Gleichung 39 bezeichnet δ eine Dirac- δ -Funktion und Z_i die Elektronenzahl des Strukturbausteins i .

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^n Z_i \delta(r - r_i) \quad (\text{Gl. 39})$$

Die Elektronendichte des Partikelquerschnitts $\rho_Q(r)$ wird durch Gleichung 40 gegeben, in der r den Ortsvektor bezüglich des Partikelquerschnitts und r' den Ortsvektor bezüglich der Richtung des Quaterphenyl-Substituenten darstellen.

$$\rho_Q(r) = \sum_{i=1}^n \rho_s(r') \quad (\text{Gl. 40})$$

Mit der allgemeinen Definition des Gyrationradius und unter der Annahme einer symmetrischen Verteilung der lateralen Substituenten um den Ursprung des Kettenrückgrats folgen für den Querschnitts-Gyrationradius $R_{G,Q}$ die untenstehenden Beziehungen, in denen $\langle |r|^2 \rangle$ das zweite Moment von $\rho_Q(r)$ bezüglich des Ursprungs von r sowie $\langle r \rangle$ den Schwerpunkt von $\rho_Q(r)$ bezeichnen.

$$R_{G,Q}^2 = \langle |r|^2 \rangle - \langle \cos \alpha \rangle^2 \langle |r| \rangle^2 \quad (\text{Gl. 41})$$

$$\langle |r|^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int r^2 \rho_Q(r) dr \quad (\text{Gl. 42})$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{Z} \int r \rho_Q(r) dr \quad (\text{Gl. 43})$$

Mit den Positionen r_i der einzelnen Strukturbausteine und ihren Elektronenzahlen Z_i folgen daraus die Gleichungen 41, 42 und 43, mit deren Hilfe der Gyrationradius für das Bausteinmodells berechnet werden kann. Z_s bezeichnet dabei die Gesamtelektronenzahl einer Quaterphenylen-Wiederholungseinheit.

$$\langle |r|^2 \rangle = \frac{1}{Z_s} \sum_{i=1}^n Z_i r_i^2 \quad (\text{Gl. 44})$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{Z_s} \sum_{i=1}^n Z_i \begin{pmatrix} r_{1,i} \\ r_{2,i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle r_1 \rangle \\ \langle r_2 \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 45})$$

$$|\langle r \rangle|^2 = \langle r_1 \rangle^2 + \langle r_2 \rangle^2 \quad (\text{Gl. 46})$$

Zur Dichtekontrastkorrektur ist die Kenntnis der Differenzelektronendichte $\Delta\rho(r)$, also des Elektronendichteunterschieds zwischen der gelösten Polymerkette und dem umgebenden Lösungsmittel erforderlich.

Für das Bausteinmodell kann $\Delta\rho(r)$ mit Hilfe der Volumina der Strukturbausteine sowie des verwendeten Lösungsmittels abgeschätzt werden. Gleichung 47 ersetzt mit dem Volumen V_0 und der Elektronenzahl Z_0 eines Lösungsmittelmoleküls die Elektronenzahl Z_i eines Strukturbausteins mit dem Volumen V_i durch einen Relativwert ΔZ_i .

$$\Delta Z_i = Z_i - \frac{V_i}{V_0} Z_0 \quad (\text{Gl. 47})$$

Dabei sind die Elektronenzahlen der Einzelbausteine sowie der Lösungsmittelmoleküle bekannt. Ihre Volumina können direkt aus atomistischen Modellen oder aus tabellierten Inkrementsystemen [86] berechnet werden.

i	Baustein	$r_1 / \text{\AA}$	$r_2 / \text{\AA}$	$V_i / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Z_i	ΔZ_i
1	C_2H_3	0,000	0,000	26,300	15	2,027
2	C_6H_4	1,960	2,620	61,400	40	9,714
3	C_6H_4	6,230	2,620	61,400	40	9,714
4	C_6H_4	10,750	2,620	61,400	40	9,714
5	C_6H_3	14,870	2,620	59,500	39	9,651
6a	CF_3	16,480	4,560	34,750	33	15,859
7a	CF_3	16,480	0,680	34,750	33	15,859
6b	C_4H_9	16,570	4,690	73,150	33	-3,082
7b	C_4H_9	16,570	0,540	73,150	33	-3,082

Tab. 18 – Strukturparameter des Bausteinmodells

In Tabelle 18 sind die entsprechenden Parameter des Bausteinmodells für CF_3 -PQP und TB-PQP zusammengestellt. Mit ihrer Hilfe ist unter Anwendung der Gleichungen 41 bis 47 die Berechnung der Querschnitts-Gyrationsradien möglich. Die entsprechenden Ergebnisse ohne und mit Dichtekontrastkorrektur sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

	SAXS	Bausteinmodell	
	$\langle R_{G,Q} \rangle / \text{\AA}$	$\langle R_{G,Q} \rangle / \text{\AA}$ unkorrigiert	$\langle R_{G,Q} \rangle / \text{\AA}$ korrigiert
CF₃-PQP	$12,8 \pm 1,3$	12,02	13,33
TB-PQP	$8,3 \pm 1,5$	12,06	8,17

Tab. 19 – Querschnitts-Gyrationsradien

Ohne Berücksichtigung der Elektronendichtedifferenz zum Lösungsmittel liefert das Bausteinmodell erwartungsgemäß ähnliche Querschnitts-Gyrationsradien wie das oben diskutierte einfachere atomistische Strukturmodell im Fall einer isotropen Verteilung der lateralen Substituenten bezüglich der Hauptkette.

Die Anwendung der Dichtekontrastkorrektur führt zu einem überraschendem Ergebnis. Verglichen mit den CF₃-Substituenten benötigen die *t*-Butyl-Endgruppen bei identischer Elektronenzahl ein deutlich größeres Volumen. Die daraus resultierende geringere Differenzelektronendichte $\Delta\rho(r)$ lässt die *t*-Butyl-Substituenten praktisch vollständig im Lösungsmittelkontrast verschwinden und führt somit zu einer drastischen Verkleinerung des entsprechenden korrigierten Gyrationsradius des Partikelquerschnitts.

Die für das Strukturmodell der molekularen Flaschenbürste mit zentralem Kettenrückgrat und bezüglich der Kettenrichtung isotrop verteilten lateralen Substituenten berechneten korrigierten Querschnitts-Gyrationsradien zeigen damit für sowohl für CF₃-PQP als auch für TB-PQP innerhalb der Fehlergrenzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Das Vorliegen einer Kettenkonformation mit paralleler Orientierung der Seitengruppen – entsprechend Modell B im atomistischen Strukturmodell – kann hingegen ausgeschlossen werden.

6.3.4. Einfluss der Polydispersität und Partikelgröße

Die zur Auswertung der Kleinwinkelstreuung der Poly(vinylquaterphenylene) eingesetzten Näherungsformeln gelten im Prinzip nur für extrem anisotrope Partikel und monodisperse Systeme. Aufgrund der endlichen Teilchengröße und Molekulargewichtsverteilung innerhalb der vermessenen Proben ist daher eine Untersuchung des Einflusses der Polydispersität auf das Streuverhalten unbedingt erforderlich.

Die untersuchten Poly(vinylquaterphenylene) zeigen in verdünnter Lösung das Streuverhalten starrer Stäbchen. Eine Änderung des Molekulargewichts sollte in erster Näherung nur die Länge der streuenden Partikel beeinflussen.

Die mittlere Elektronendichte $\rho(r)$ der streuenden stäbchenförmigen Partikel der Länge L kann unter Verwendung eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit den Achsen r_1 , r_2 und r_3 nach Gleichung 48 als Produkt der Elektronendichte des Stabquerschnitts $\rho_Q(r_{12})$ und einer Gestaltfunktion der Stablänge $Y_L(r_3)$ formuliert werden.

$$\rho(r) = \rho_Q(r_{12}) + Y_L(r_3) \quad (\text{Gl. 48})$$

Die Elektronendichteverteilung des Stabquerschnitts kann bei der Verwendung atomarer Strukturmodelle aus der Elektronendichteverteilung $\rho_0(r)$ eines repräsentativen Einzelbausteins mit der Ausdehnung L_0 in Richtung der Stablänge berechnet werden (Gleichung 49).

$$\rho_Q(r_{12}) = \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} \rho_0(r_3) dr_3 \quad (\text{Gl. 49})$$

Die Streuintensität als Funktion des Ortsvektors s im reziproken Raum ergibt sich damit nach Gleichung 50 aus dem Produkt der Streuintensität des Zylinderquerschnitts $I_Q(s_{12})$ und einem Längenfaktor ϕ_L^2 .

$$I(s) \cong I_Q(s_{12}) \phi_L^2(s_3) \quad (\text{Gl. 50})$$

$$\phi_L^2(s_3) = \frac{\sin(\pi L s_3)}{\pi s_3} \quad (\text{Gl. 51})$$

Für atomare Molekülmodelle kann die Streuintensität des Stabquerschnitts $I_Q(s_{12})$ nach Gleichung 52 berechnet werden.

$$I_Q(s_{12}) = \frac{1}{L_0^2} \sum_{j=1}^{n_0} \sum_{k=1}^{n_0} f_j(s_{12}) f_k(s_{12}) J_0(2\pi r_{jk} s_{12}) \quad (\text{Gl. 52})$$

$$s_{12} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} \quad (\text{Gl. 53})$$

$$r_{12} = \sqrt{(x_j - x_k)^2 + (y_j - y_k)^2} \quad (\text{Gl. 54})$$

Dabei bezeichnet n_0 die Anzahl der Atome, f_j und f_k die Atomformfaktoren der Elemente j und k sowie x bzw. y die Atomkoordinaten. J_0 bezeichnet eine Bessel-Funktion erster Art nullter Ordnung.

Die Anwendung der Guinier-Näherung für zylindrische Partikel liefert unter Verwendung der untenstehenden Normierungsbedingungen, in denen N die Anzahl der Elektronen in $\rho(r)$ bzw. N_0 die Anzahl der Elektronen eines Stabbaustein bezeichnen,

$$I(0) = N^2 \quad \text{und} \quad I_Q(0) = \left(\frac{N_0}{L_0} \right)^2$$

für die Streuintensität des Stabquerschnitts die folgende Beziehung (Gl. 55).

$$I_Q(s_{12}) = \left(\frac{N_0}{L_0} \right)^2 \exp(-2\pi^2 R_{G,Q}^2 s_{12}^2) \quad (\text{Gl. 55})$$

Der Querschnitts-Gyrationsradius kann dabei durch Gleichung 56 berechnet werden, in der Z_j und Z_k die Ordnungszahlen der beteiligten Atome bezeichnen.

$$R_{G,Q}^2 = \frac{1}{2N_0^2} \sum_{j=1}^{n_0} \sum_{k=1}^{n_0} Z_j Z_k r_{jk}^2 \quad (\text{Gl. 56})$$

Die isotrope Verteilung der gelösten Partikel erfordert die Mittelwertbildung über alle Raumwinkel. Unter der Annahme stark anisotroper Partikel, für $L \gg R_{G,Q}$, erhält man für die Strukturintensität den Ausdruck (Gl. 57) mit dem Längenfaktor $\phi_L^2(s_3)$. Für große s -Werte hat die Funktion die Asymptote $L/2s$.

$$\begin{aligned} I(s) &= \langle I(s) \rangle_\omega \cong I_Q(s_{12}) \langle \phi_L^2(s_3) \rangle_\omega \\ \langle \phi_L^2(s_3) \rangle_\omega &= \int_0^{\pi/2} \phi_L^2(s \cos \varphi) \sin \varphi \, d\varphi \\ &= \int_0^1 \phi_L^2(s\vartheta) \, d\vartheta \\ &= \frac{1}{2\pi^2 s^2} (2\pi L s \text{Si}(2\pi L s) + \cos(2\pi L s) - 1) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 57})$$

$$(\text{Si} = \text{Sinusintegral}, \text{Si}(z) = \int_0^z \frac{\sin(t)}{t} dt)$$

Liegt an Stelle eines monodispersen Systems streuender Stäbchen eine Polydispersität der Molekulargewichte und damit der Stablänge L vor, so muss der Längenfaktor $\phi_L^2(s_3)$ durch das Zahlenmittel $\langle \phi_L^2(s_3) \rangle_n$ ersetzt werden. Mit der Zahlenverteilung der Stablänge

$$n(L) = \frac{1}{\langle L \rangle_n} \exp\left(-\frac{L}{\langle L \rangle_n}\right) \quad (\text{Gl. 58})$$

und einer Molekulargewichtsverteilung von

$$\frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n} = \frac{\langle L \rangle_w}{\langle L \rangle_n} = 2 \quad (\text{Gl. 59})$$

erhält man für den Längenfaktor die folgenden Beziehungen (Gl. 60, 61).

$$\langle \phi_L^2(s_3) \rangle_n = \frac{2 \langle L \rangle_n^2}{1 + 4\pi^2 \langle L \rangle_n^2 s_3^2} \quad (\text{Gl. 60})$$

$$\langle \langle \phi_L^2(s_3) \rangle_n \rangle_\omega = \frac{\langle L \rangle_n}{\pi s} \arctan(2\pi \langle L \rangle_n s) \quad (\text{Gl. 61})$$

In den Abbildungen 62 bis 64 sind die berechneten Kleinwinkelstreu曲ven starrer Stäbchen für die folgenden Grenzfälle dargestellt.

- A. Unendliche Stablänge, monodispers (durchgezogene Kurven, rot)
- B. Stablänge $L=100 \text{ \AA}$, monodispers (gestrichelte Kurven, grün)
- C. Stablänge $L=100 \text{ \AA}$, polydispers mit $M_w/M_n=2$ (gepunktete Kurven, blau)

Zur Berechnung wurde exemplarisch ein Querschnitts-Gyrationsradius $R_{G,C}$ von 8 Å angenommen. Kurve A zeigt das Streuverhalten eines monodispersen Systems streuender Stäbchen für den Grenzfall unendlicher Stablänge. Kurve B berücksichtigt eine endliche Molekülgröße, jedoch unter Voraussetzung eines einheitlichen Molekulargewichts, während Kurve C zusätzlich eine Molekulargewichtsverteilung von $M_w/M_n=2$ zugrunde liegt. Alle Kurven sind auf die Grenzen $I_Q(0)=1$ und die Asymptoten $1/2s$ normiert.

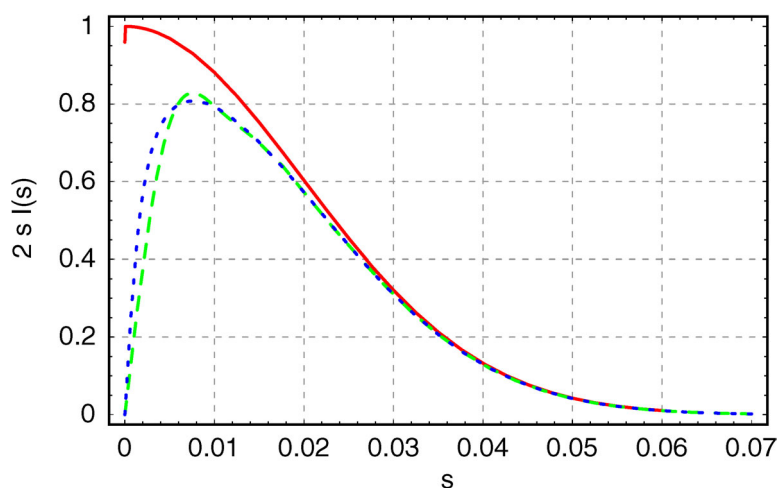


Abb. 62 – Berechnete Streukurven: lineare Auftragung

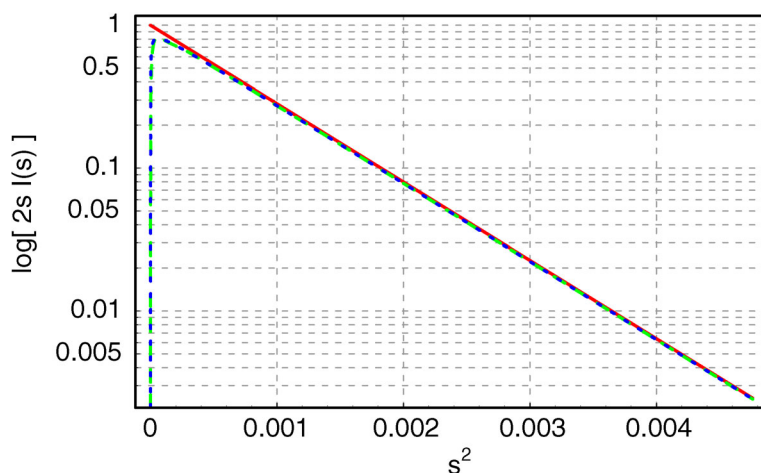


Abb. 63 – Berechnete Streukurven: halblogarithmische Auftragung gegen s^2

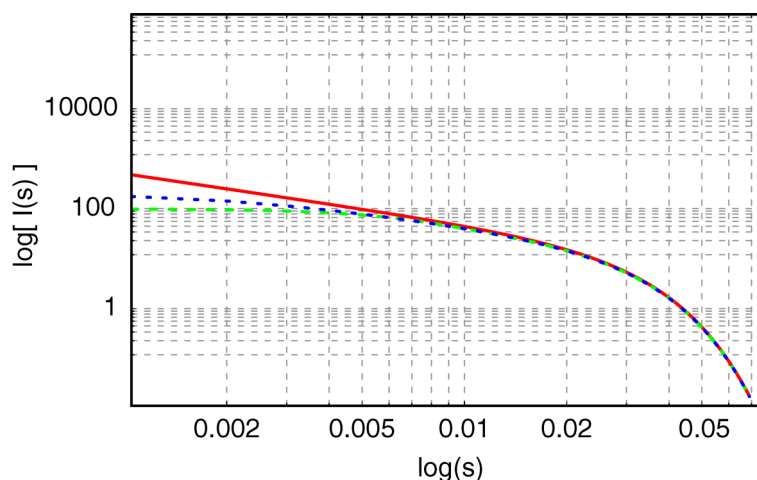


Abb. 64 – Berechnete Streukurven: logarithmische Auftragung gegen s

Die Auftragung der normierten Streuintensität $I(s)$ in Abbildung 62 zeigt deutlich, dass der Einfluss der endlichen Molekülgröße erst für Werte des Streuvektors oberhalb $s > 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ vernachlässigt werden darf. Unterhalb dieses Grenzwerts fällt die Streuintensität der Kurven B und C verglichen mit dem Grenzfall unendlicher Kettenlänge deutlich ab. Die logarithmische Auftragung in Abbildung 63 zeigt jedoch, dass die Änderung der Streuintensität in diesem Bereich auf den Querschnitts-Gyrationsradius nur geringe Auswirkungen hat.

Die durch die Polydispersität bedingten Unterschiede in der Streuintensität machen sich erst unterhalb eines Streuvektors $s < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ bemerkbar. Damit liegen sie am unteren Rand des experimentell erfassten Bereichs und können so bei der Analyse des Streuverhaltens der Poly(vinylquaterphenylene) vernachlässigt werden.

6.4. Zusammenfassung

Während die Simulationen unter Verwendung von Vakuumrandbedingungen durch die Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen keine Aussagen über die Ketten-gestalt isolierter Poly(vinylquaterphenylen)-Ketten erlauben, sagen die Molekulardynamik-Simulationen unter expliziter Berücksichtigung des Lösungsmittels bei nicht zu hohen Molekulargewichten eine gestreckte Kettenkonformationen voraus. Die lateralen Substituenten sind lokal koplanar zueinander orientiert und stabilisieren durch sterische Wechselwirkungen benachbarter Gruppen untereinander die Gestalt der Hauptkette. Diese Ergebnisse stehen damit im Einklang mit den aus der Untersuchung der Ketten-konformation und lokalen Dynamik gewonnenen Resultate. Über größere Struktur-segmente gemittelt zeigen die lateralen Substituenten eine isotrope Verteilung relativ zum Kettenrückgrats und führen somit zur Ausbildung einer makroskopischen Kettengestalt, die als Molekulare Flaschenbürste bezeichnet werden kann.

Die experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit diesen Simulationsdaten. Die Auswertung der Kleinwinkelstreuung liefert für alle untersuchten Systeme in Lösung das typische Streuverhalten starrer stäbchenförmiger Partikel. Die aus den Streukurven ermittelten Querschnitts-Gyrationsradien zeigen dabei eine gute Übereinstimmung mit den aus Molekülmodellen erhaltenen Werten.

7. Poly(vinylquaterphenylene) im kondensierten Zustand

Aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen zeigt die Substanzklasse der Poly(vinylquaterphenylene) ein hohes Potential für elektrooptische Anwendungen [7]. Bisherigen Untersuchungen zufolge bilden die Systeme im festen Zustand amorphe Strukturen mit hohen Glasübergangstemperaturen [9, 10]. Diese Eigenschaften sind besonders im Hinblick auf mögliche Verwendungen, beispielsweise als Ladungstransportschicht in organischen Leuchtdioden, wünschenswert, da hier die bei teilkristallinen Systemen auftretenden Phasengrenzen den Ladungstransport behindern würden.

Unter Berücksichtigung dieser potentiellen Anwendungsfelder sind die Mikrostruktur und das Phasenverhalten der Poly(vinylquaterphenylene) im kondensierten Zustand von erheblichem Interesse. Im folgenden Kapitel erfolgt daher die Diskussion der Struktur und Dynamik der Poly(vinylquaterphenylene) im festen Zustand anhand experimenteller Untersuchungen und Computersimulationen.

7.1. Experimentelle Charakterisierung der Poly(vinylquaterphenylene)

Aufgrund ihres amorphen Charakters ist die experimentelle Untersuchung der mikroskopischen Struktur der Poly(vinylquaterphenylene) im kondensierten Zustand schwierig. Röntgenbeugungsexperimente (Röntgenweitwinkelstreuung, WAXS) bei Raumtemperatur zeigen nur einen strukturlosen amorphen Halo, kristalline Reflexe sind nicht erkennbar. Ein Pulverdiffraktogramm für CF₃-PQP ist in Abbildung 65 dargestellt.

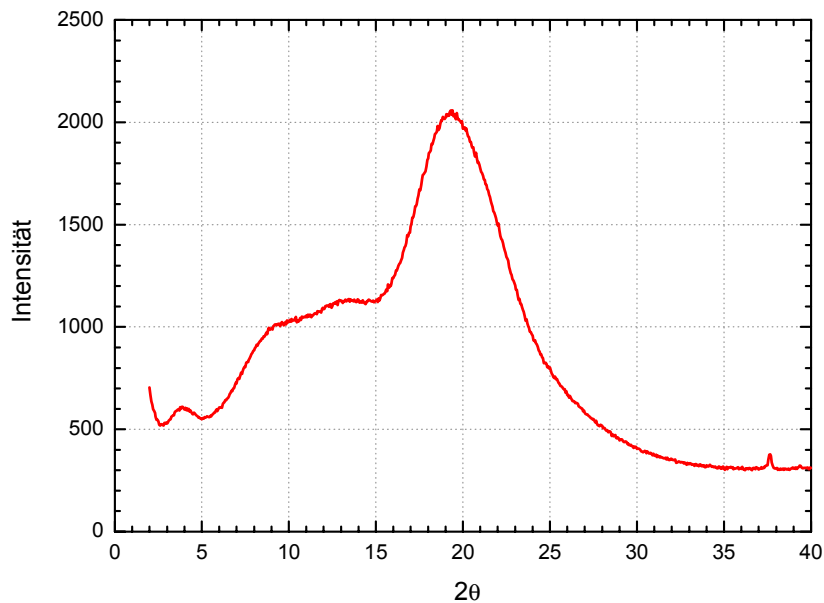


Abb. 65 – Pulverdiffraktogramm von CF₃-PQP

Das Phasenverhalten der Materialien kann mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) charakterisiert werden. Bisherige Untersuchungen der Poly(vinylquaterphenylene) zeigen auch hier ein vollständig amorphes Verhalten mit hohen Glasübergangstemperaturen im Bereich von 150 – 190 °C [10].

Ergänzend zu bereits bekannten Daten wurden verschiedene Poly(vinylquaterphenylen)-Proben erneut DSC-Untersuchungen unterzogen, da durch moderne Geräte und den damit verbundenen Fortschritten der Messtechnik, wie Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und Verringerung des Basisliniendriffs, im Vergleich zu früheren Arbeiten eine wesentlich höhere Empfindlichkeit erreicht werden kann. In Verbindung mit der Verwendung geeigneter Temperaturprofile sollte so auch die Detektion bisher unbeobachteter Phasenübergänge ermöglicht werden.

Die DSC-Experimente an den Poly(vinylquaterphenylenen) werden mit unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten durchgeführt. Die DIN-Norm [87] zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (TG) schreibt eine Aufheizrate von 20 K min^{-1} vor, bei Polymeren hat sich jedoch eine Aufheizrate von 10 K min^{-1} als zweckmäßig erwiesen.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Poly(vinylquaterphenylene) erfolgt in mehreren Aufheiz- und Abkühlzyklen. Zum Erreichen eines einheitlichen Anfangszustands werden die Proben zunächst auf eine Temperatur von $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 K min^{-1} auf $-25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Im zweiten Heizzyklus wird die ausgehend von diesem Startwert die Temperatur wieder mit einer Aufheizrate von 10 K min^{-1} bis auf $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht.

Die untersuchten Proben zeigen wie erwartet hohe Glasübergangstemperaturen zwischen 157 °C und 194 °C. In Abbildung 66 sind zwei Aufheizkurven für CF₃-PQP dargestellt. Die obere Kurve entspricht dem ersten Aufheizvorgang nach Einsetzen der Probe. Die hier auftretende Enthalpierrelexation ist in den folgenden Aufheizkurven nicht mehr zu beobachten. Die Bestimmung des Glasübergangs erfolgt anhand der unten abgebildeten zweiten Aufheizkurve.

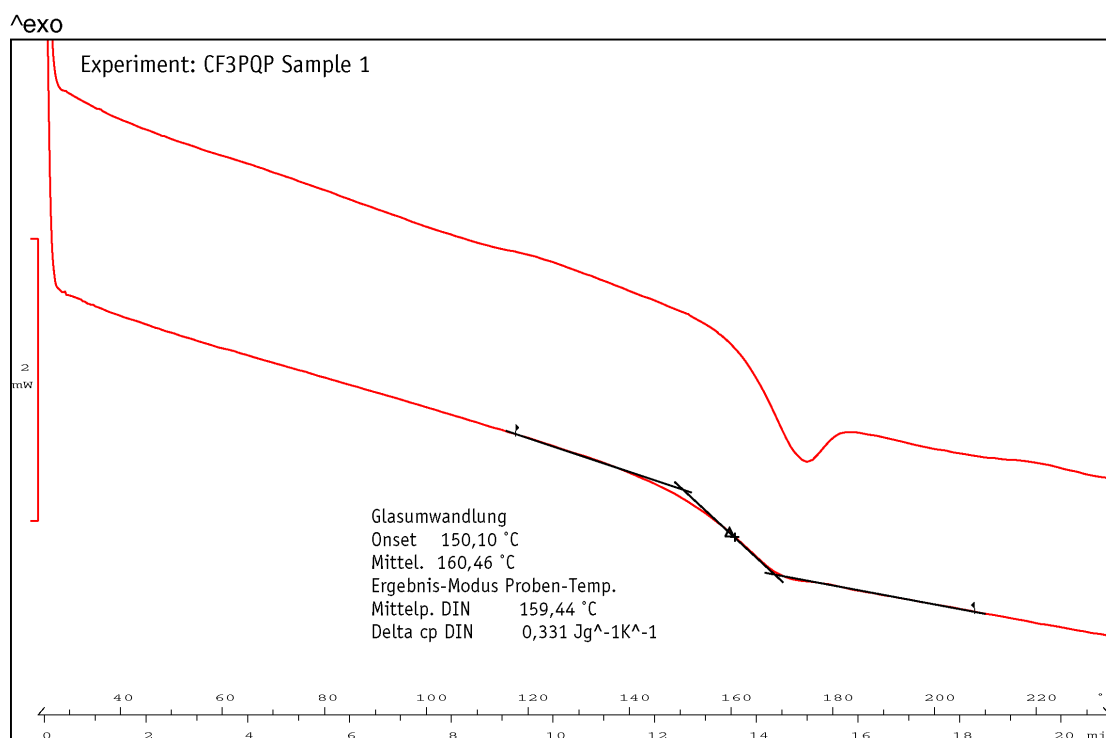


Abb. 66 – DSC-Messkurve für CF₃-PQP

Die Glasübergangstemperaturen der untersuchten Polymere sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Auffällig ist die im Vergleich zu den übrigen untersuchten Proben um über 30 °C höhere Glasübergangstemperatur für TB-PQP, die durch die Größe der sperrigen *t*-Butyl-Endgruppen der Quaterphenyl-Einheiten erklärt werden kann. Außer den jeweils deutlich ausgeprägten Glasstufen sind keine weiteren Phasenübergänge zu erkennen.

Glasübergang / °C	
CF₃-PQP	159
Me-PQP	157
TB-PQP	194

Tab. 20 – Glasübergangstemperaturen aus DSC-Messungen

Ergänzend zu den Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurden an mehreren CF₃-PQP Proben Langzeitmessungen im gleichen Temperaturbereich durchgeführt, um durch ein längeres Tempern der Proben und die Verwendung einer niedrigen Abkühlrate von lediglich 2 K min⁻¹ eine eventuell auftretende partielle Rekristallisation sichtbar machen. Auch in diesen Experimente ist jedoch bei allen untersuchten Proben ausschließlich eine ausgeprägte Glaststufe zu erkennen, so dass davon auszugehen ist, dass es sich bei den Poly(vinylquaterphenylenen) um vollständig amorphe Systeme handelt.

7.2. Computersimulationen des kondensierten Zustands

Im Gegensatz zu den meisten experimentellen Verfahren ermöglichen Computersimulationen des kondensierten Zustands eine direkte Analyse der Mikrostruktur und internen Relaxationsfreiheitsgrade der untersuchten Systeme. Verglichen mit Berechnungen an isolierten Molekülen erfordern sie jedoch einen erheblich höheren Aufwand.

Die Modellierung des festen Zustands erfordert die Erzeugung ausgedehnter Modellsysteme. Diese werden in der Regel durch die Konstruktion einer Simulationszelle, deren Größe von den zu untersuchenden Eigenschaften bedingt wird, und die Verwendung periodischer Randbedingungen realisiert.

Das Packungsverhalten synthetischer Polymere wird im wesentlichen durch intermolekulare Wechselwirkungen bestimmt. Aus diesem Grund ist eine möglichst korrekte Beschreibung der kurz- und langreichweitigen nichtbindenden Wechselwirkungen von entscheidender Bedeutung. Zur Vorhersage der Materialeigenschaften unbekannter Systeme ist daher eine Überprüfung der verwendeten Kraftfeldparameter dringend erforderlich.

Um die grundsätzliche Eignung des zur Simulation der Poly(vinylquaterphenylene) verwendeten modifizierten Dreiding-X6-Kraftfelds beurteilen zu können, werden deshalb zunächst Simulationen an verwandten Modellsystemen mit bekannten Eigenschaften durchgeführt. Werden die Eigenschaften dieser Testsysteme durch das eingesetzte Kraftfeld vernünftig reproduziert, so kann unter Annahme einer grundlegenden Transferierbarkeit der Kraftfeldparameter auch von einer Anwendbarkeit der Kraftfeldes auf die Poly(vinylquaterphenylene) ausgegangen werden.

7.2.1. Überprüfung der Kraftfeldparameter – Computersimulationen an kristallinen Systemen

Eine Möglichkeit zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Dreiding-X6-Kraftfelds liegt in der Simulation weniger komplexer Polymerer im kristallinen Zustand, da hier strukturspezifische Parameter besonders gut definiert sind und entsprechende Modelle somit einfach konstruiert werden können. Als Modellsysteme wurden Polyethylen (PE) und isotaktisches Polystyrol (*i*-PS) ausgewählt.

Zur Erzeugung der Simulationszellen werden zunächst die Einheitszellen für PE und *i*-PS nach Literaturdaten mit Hilfe des „Crystal Builder“-Moduls von Cerius² aufgebaut [88, 89]. Anschließend werden mehrere Einheitszellen zu einer größeren Simulationszelle zusammengefasst, die wiederum periodischen Randbedingungen unterliegt. Die Symmetrie der Modelle wird auf die Raumgruppe P1 reduziert, so dass eine reine Translations-symmetrie vorliegt. Die Vergrößerung der Modellsysteme sowie die Reduktion der Kristallsymmetrie ermöglichen in Molekulardynamik-Simulationen das Erreichen eines teilgeordneten Zustands, so dass auf unzureichenden Kraftfeldparametern beruhende Artefakte verstärkt sichtbar werden sollten.

Die auf diese Weise konstruierten Modellsysteme werden zum Erzeugen einer relaxierten Startgeometrie zunächst über 2000 Schritte energieminiert und anschließend einer Molekulardynamik-Simulation über einen Zeitraum von 500 ps bei einer Simulationstemperatur von 300 K unterzogen. Für die Simulationen wird das NPT-Ensemble verwendet, in dem neben Teilchenzahl und Temperatur auch der Simulationsdruck konstant gehalten wird. Die kurzreichweitigen Van-der-Waals-Wechselwirkungen werden auf Grund der relativ kleinen Simulationszellen über einen Cut-Off im Abstand von 9 Å terminiert. Die Berechnung der langreichweitigen Elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgt über eine Ewald-Summation [46]. Zur Beschleunigung der Simulation wird zusätzlich ein Multiple-Timestep-Verfahren verwendet.

In Abbildung 67 sind die Polyethylen- und Polystyrol-Simulationszellen nach Ende der Molekulardynamik-Simulation dargestellt.

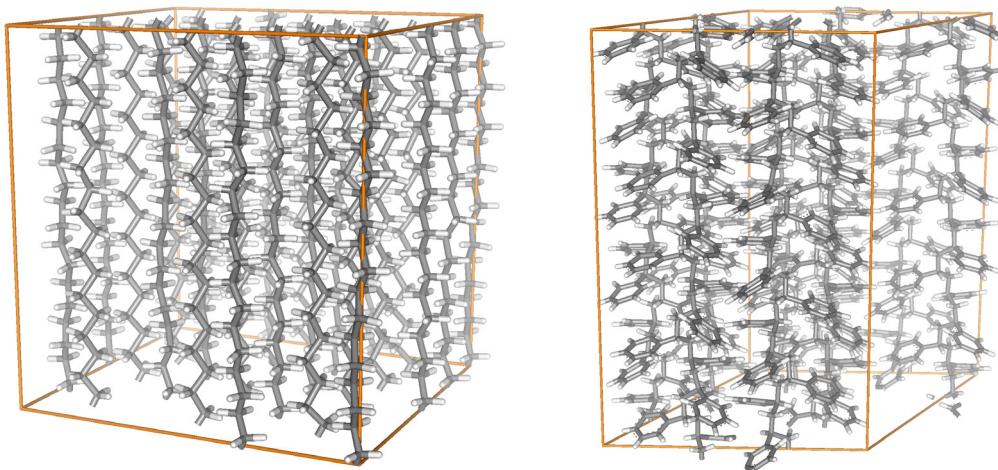


Abb. 67 – Polyethylen und isotaktisches Polystyrol , kristalline Zellen

Der Analyse der Molekulardynamik-Trajektorien zeigt während der Simulation keine außergewöhnlichen Fluktuationen. Da sich eine unzureichende Beschreibung der nicht-bindenden Wechselwirkungen hauptsächlich auf das Packungsverhalten der Modellsysteme auswirken würde, eignet sich das Volumen bzw. die Dichte der simulierten Systeme besonders gut zur Überprüfung der Simulationsergebnisse. In Tabelle 21 sind die simulierten Dichtewerte zusammen mit Literaturdaten für teilkristalline Polymere zusammengefasst. Die Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Das verwendete Kraftfeld gibt die Eigenschaften der Testsysteme adäquat wieder, so dass von einer Anwendbarkeit auf die Poly(vinylquaterphenylene) ausgegangen werden kann.

	Dichte, simuliert / g cm^{-3}	Dichte, Lit. / g cm^{-3}
PE, kristallin	0,98	0,96 – 0,99
PS, kristallin	1,13	1,0 – 1,1

Tab. 21 – PE und i-PS, Dichte der kristallinen Systeme

7.2.2. Simulation amorpher Systeme

Die Simulation der Poly(vinylquaterphenylene) im kondensierten Zustand erfordert den Aufbau ausgedehnter amorpher Strukturen, die bei Verwendung periodischer Randbedingungen in Form sogenannter „amorpher Zellen“ realisiert werden können.

Die Polymerkette wächst dabei Monomereinheit für Monomereinheit in eine kubische Simulationszelle, deren Dimensionen über die Vorgabe der Dichte des Modellsystems definiert werden. Während dieses Aufbauprozesses werden die Torsionswinkel der Hauptkette entweder zufällig oder systematisch unter Verwendung eines RIS-Modells [12] variiert. Das ausgeschlossene Volumen der Kette wird explizit über die Van-der-Waals-Abstände zwischen den einzelnen Segmenten berücksichtigt.

Überschreitet die Polymerkette während der Wachstumsphase die Grenzen der Simulationszelle, so bewirkt die Anwendung periodischer Randbedingungen eine Translation der betroffenen Kettensegmente, so dass ein Abbild der Polymerkette auf der gegenüberliegenden Seite der Simulationszelle wieder in diese eintritt. Zur Verdeutlichung dieses Prinzips ist in Abbildung 68 eine einfache amorphe Zelle für eine aus 200 Repetiereinheiten bestehende Polyethylen-Kette dargestellt. Im linken Teil der Abbildung ist die komplette Polymerkette zu erkennen, welche die Zellgrenzen mehrfach überschreitet. Im rechten Teil der Abbildung verdeutlicht die Projektion der Atomkoordinaten in die Simulationszelle die reale Packung des Systems.

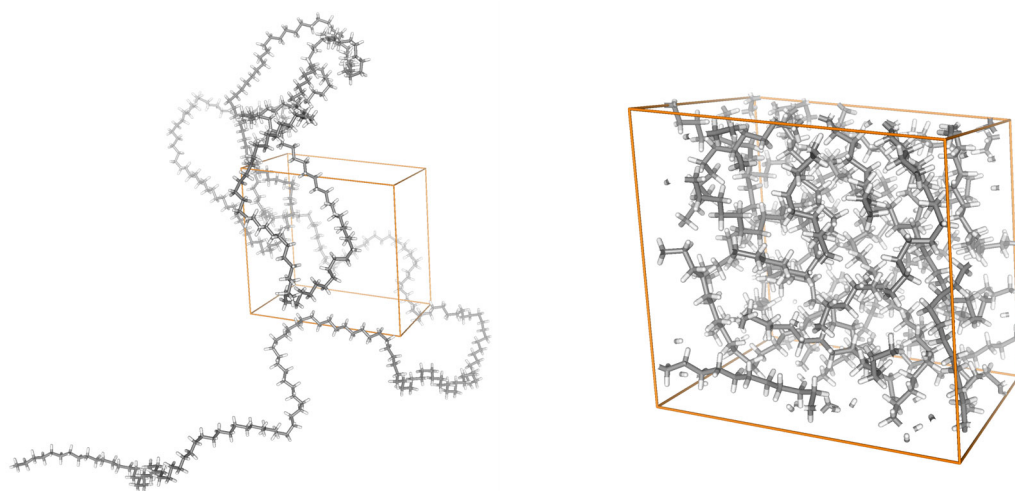


Abb. 68 – Amorphe Zelle (links: Original / rechts: Projektion)

Die auf diese Weise aufgebauten Strukturen können trotz der Verwendung periodischer Randbedingungen und der damit erzeugten Periodizität des Gesamtsystems als realistische Modelle für amorphe Systeme verwendet werden, sofern alle distanzabhängigen Eigenschaften des betreffenden Modells nur innerhalb eines Abstands ausgewertet werden, der kleiner ist als die Hälfte der kürzesten Zellkonstante. Abbildung 69 illustriert dieses Prinzip. Diese Vorgehensweise, auch als „Minimum Image“-Konvention bezeichnet, vermeidet aus der Periodizität des Systems resultierende Artefakte, bedingt jedoch gerade bei der Simulation sterisch anspruchsvoller Strukturen die Verwendung großer Simulationszellen, um die zu betrachtenden Eigenschaften korrekt simulieren zu können.

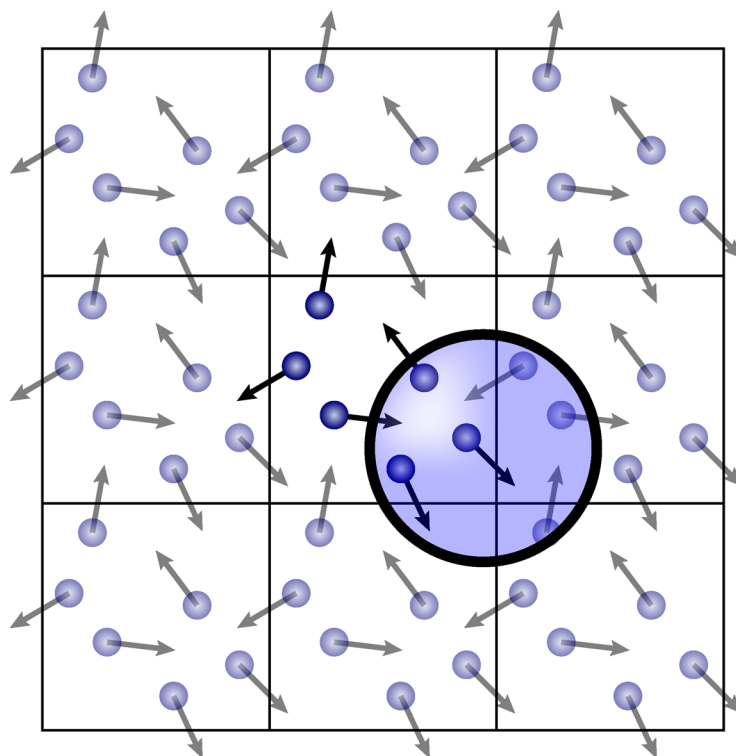


Abb. 69 – Periodische Randbedingungen und „Minimum Image“-Konvention

7.2.3. Aufbau und Äquilibration der Modellsysteme

Der Aufbau amorpher Zellen zur Simulation synthetischer Polymerer gestaltet sich oft recht schwierig. Besonders bei aus sterisch anspruchsvollen Wiederholungseinheiten aufgebauten Systemen ist das Erreichen eines realistischen Packungsmodells beim zufälligen Wachstum der Polymerkette sehr unwahrscheinlich. Die resultierende ungünstige Raumerfüllung führt bei Vorgabe realistischer Dichten und Van-der-Waals-Abstandskriterien für die Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens oft zum Scheitern des Aufbauvorgangs. Ein erfolgreicher Zellaufbau kann in diesen Fällen nur durch Verwendung niedriger Dichten sowie der Lockerung des Abstandskriteriums durch Einführen einer Skalierungskonstanten erreicht werden.

Bei Modellsystemen mit zyklischen Strukturbausteinen, wie sie innerhalb der lateralen Substituenten der Poly(vinylquaterphenylene) vorliegen, kann die Lockerung des Van-der-Waals-Abstandskriteriums während der Aufbauphase zu Ringverkettungen zwischen benachbarten Monomereinheiten führen. Die resultierenden – unrealistischen – Strukturen stellen extrem ungünstige Zustände auf der Energiehyperfläche dar, die durch herkömmliche Simulationsverfahren nicht relaxiert werden können. In diesen Fällen ist daher eine Überprüfung der Modelle und gegebenenfalls manuelle Korrektur der betreffenden Strukturen notwendig.

7.2.3.1. Konstruktion der Modellsysteme

Der Aufbau der Poly(vinylquaterphenylene)-Simulationszellen erfolgt mit Hilfe des „Amorphous Builder“-Moduls von Cerius² für die Modellsysteme CF₃-PQP, Me-PQP und TB-PQP unter Verwendung von aus 50 Wiederholungseinheiten bestehenden Polymerketten. Als Referenz werden zusätzlich amorphe Zellen für Polystyrol (PS) und Polyethylen (PE) erzeugt. Auf Grund der geringeren Molekülgröße dieser Vergleichssysteme werden dabei Kettenlängen von 100 Monomereinheiten bei Polystyrol beziehungsweise 200 Monomereinheiten bei Polyethylen verwendet.

Der Aufbau der Modellsysteme erfolgt unter Verwendung einer zufälligen Torsionswinkelverteilung für Kettenrückgrat und laterale Substituenten, da für die Poly(vinylquater-

phenylene) bedingt durch die große Anzahl interner Rotationsfreiheitsgrade ein RIS-Modell nicht sinnvoll verwendet werden kann.

Die zur Konstruktion der Simulationszellen vorgegebenen Dichten orientieren sich soweit möglich an realistischen Werten für die jeweiligen Modellsysteme. Die mit Hilfe der Schwebemethode für verschiedene CF₃-PQP-Proben experimentell bestimmte Dichte beträgt im Mittel 1,17 g cm⁻³. Aufgrund der oben beschriebenen Einschränkungen muss jedoch zum erfolgreichen Aufbau der Simulationszellen ein geringerer Wert von nur 0,9 g cm⁻³ verwendet werden.

7.2.3.2. Äquilibrierung der Modellsysteme und Simulationsparameter

Nach der Konstruktion der Zellen werden die Modellsysteme energieminiert. Die Minimierung bewirkt einen Abbau extrem ungünstiger intramolekularer Wechselwirkungen, kann jedoch nicht als Methode zur Relaxation des Systems verstanden werden, da nur das der Ausgangskonformation nächstgelegene lokale Minimum auf einer n-dimensionalen Energiehyperfläche erreicht werden kann.

Eine erste Relaxation der Modellsysteme kann durch eine Quenched Dynamics-Simulation erreicht werden. Die Modellsysteme werden dazu bei einer Simulationstemperatur von 1000 K einer Molekulardynamik-Simulation im NVT-Ensemble unterworfen, wobei alle 20 ps die jeweils aktuelle Konfiguration einer Energieminimierung unterzogen wird. Die Verwendung dieser unrealistisch hohen Temperatur stellt dem System dabei genügend kinetische Energie zur Verfügung, um auch hohe Potentialbarrieren auf der Energiehyperfläche in kurzer Zeit überwinden zu können. Die gesamte Simulationszeit beträgt, je nach Größe und Komplexität der jeweiligen Modellsysteme, bis hin zu 500 Picosekunden. Zur Temperaturkontrolle während der Molekulardynamik-Simulation wird ein Thermostat vom Hoover-Typ verwendet. Die Berechnung der langreichweitigen nichtbindenden Coulomb-Wechselwirkungen erfolgt durch eine Ewald-Summation.

Die Quenched Dynamics-Simulation führt zum Abbau der ungünstigsten engen Kontakte und sterischen Spannungen, kann jedoch bedingt durch die direkte Energieminimierung aus einem Systemzustand hoher Energie keine vollständige Relaxation der Modellsysteme gewährleisten. Die energetisch günstigste minimierte Konfiguration wird daher in einer

zweiten Relaxationsphase als Startstruktur für eine Molekulardynamik-Simulation unter Verwendung eines Simulated Annealing-Schemas verwendet [58, 59].

Die Modellsysteme werden dazu ausgehend von einer Simulationstemperatur von 700 K für MD-Verhältnisse langsam in Schritten von 50 K auf eine Endtemperatur von 200 K abgekühlt, wobei das allmähliche Absenken der Temperatur die langsame Annäherung des Systems an einen energetisch günstigen Zustand ermöglicht. Die Simulationen werden im Gegensatz zur Quenched-Dynamik im isotherm-isobaren Ensemble (NPT) durchgeführt, das eine Änderung der Zelldimensionen erlaubt. Druck- und Temperaturkontrolle, sowie die Behandlung der nichtbindenden Wechselwirkungen erfolgen analog zur Quenched Dynamics Simulation.

Der Einfluss der Äquilibrierungsphase auf die Struktur der Modellsysteme wird bei der Betrachtung des Packungsverhaltens deutlich. Die mit Hilfe von Cerius² aufgebauten und energieminierten amorphen Zellen zeigen meist nur eine schlechte Raumerfüllung und verfügen über zahlreiche ungünstige enge intramolekulare Kontakte.

Die aufwändige Äquilibrierungsphase ermöglicht durch die Verwendung hoher Simulationstemperaturen eine Relaxation der Modellsysteme. In Abbildung 70 ist exemplarisch eine CF₃-PQP-Simulationszelle vor und nach der Äquilibrierungsphase abgebildet. Hohlräume innerhalb der Zelle mit einem Radius größer 1 Å sind blau markiert. Im oberen Teil der Abbildung ist das Modellsystem unmittelbar nach Aufbau und Energieminimierung dargestellt. Innerhalb der Struktur sind ausgedehnte Hohlräume deutlich zu erkennen, die Dichte des Modellsystems beträgt nur 1,02 g cm⁻³. Die untere Abbildung zeigt die gleiche Zelle nach Abschluss der Annealing-Simulation. Die relaxierte Struktur besitzt eine wesentlich dichtere Packung, die Dichte des Systems zeigt nun mit 1,22 g cm⁻³ eine gute Übereinstimmung zu experimentellen Werten.

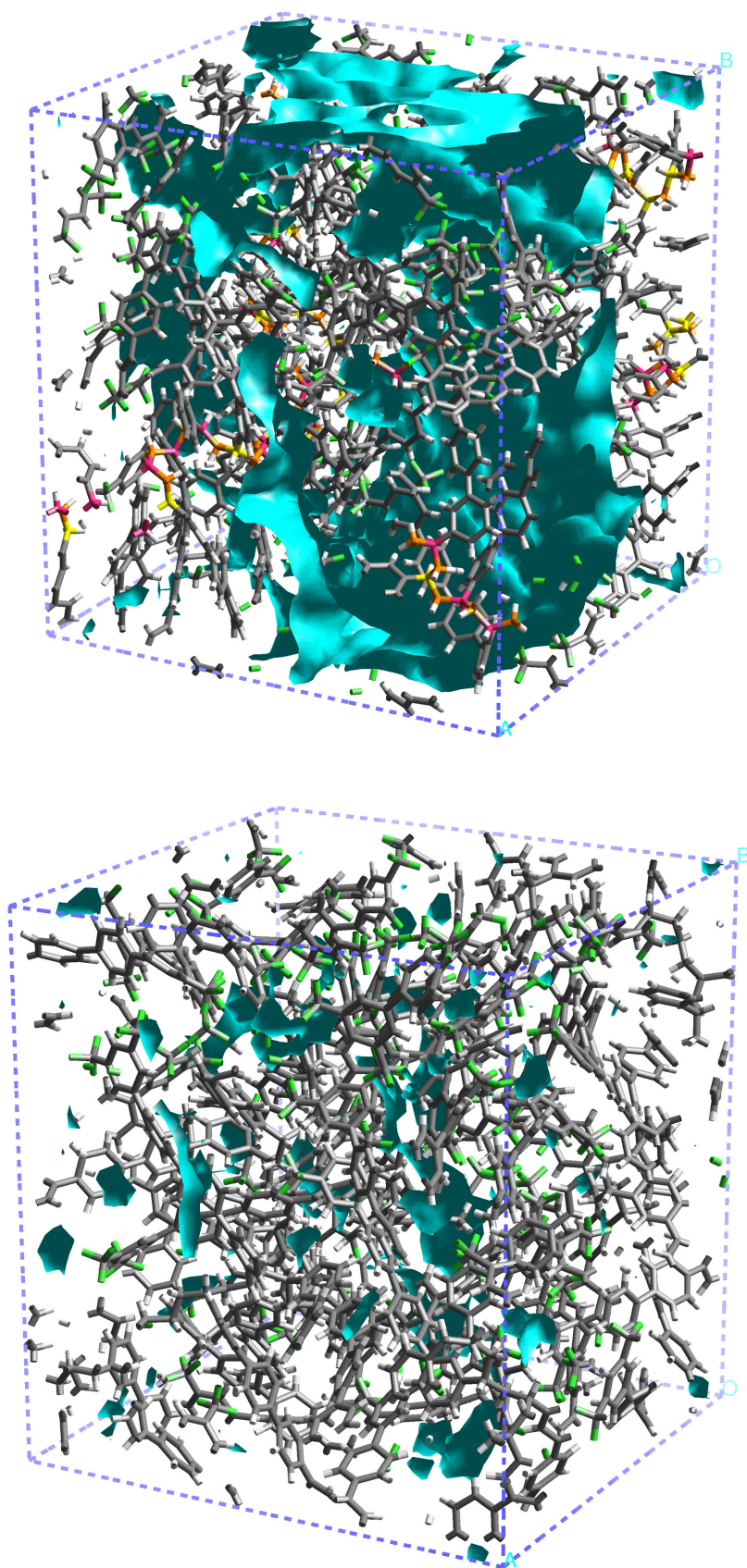


Abb. 70– CF_3 -PQP Simulationszelle mit freiem Volumen

7.2.3.3. Struktur im festen Zustand

Analog zur Mikrostruktur der Einzelketten im Lösungsmittel kann auch die Struktur der relaxierten Poly(vinylquaterphenylene) im festen Zustand durch radiale Verteilungsfunktionen analysiert werden. In Abbildung 71 ist exemplarisch für die betrachteten Modellsysteme die radiale Verteilungsfunktion der Kohlenstoffatome in einer CF₃-PQP-Simulationszelle dargestellt.

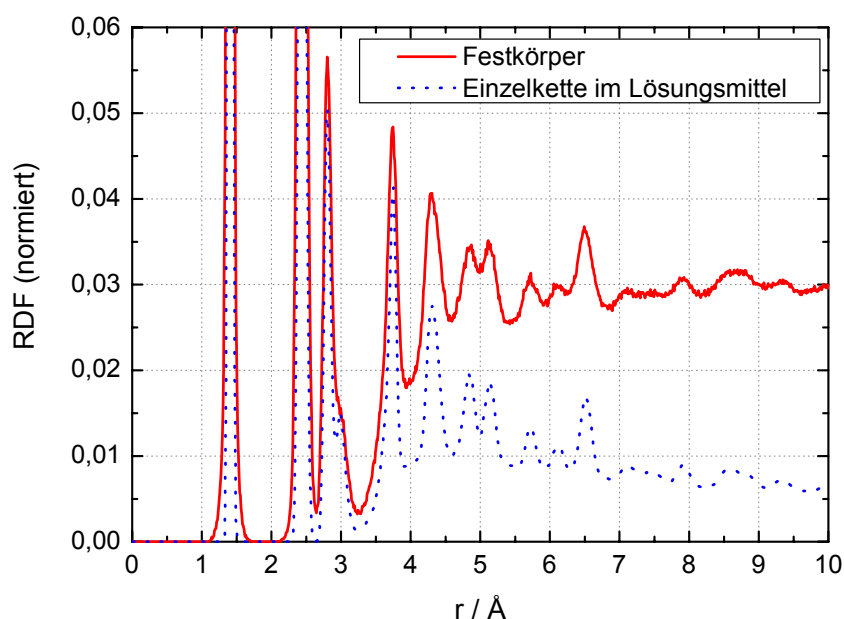


Abb. 71 – Radiale Verteilungsfunktion für CF₃-PQP im festen Zustand

Der Vergleich mit der gepunktet dargestellten entsprechenden radialen Verteilungsfunktion einer CF₃-PQP-Einzelkette im Lösungsmittel zeigt keine entscheidenden Abweichungen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide Kurven auf die maximalen Peakhöhen normiert. Die auftretenden Maxima im Bereich zwischen 1,3 Å und 6,5 Å lassen sich ausnahmslos Abständen innerhalb der einzelnen Quaterphenyl-Substituenten zuordnen. Weitere Maxima, die auf eine intra- oder intermolekulare Ordnung hindeuten würden, sind nicht zu beobachten.

7.2.4. Simulation thermischer Eigenschaften und des Glasübergangs

Computersimulationen ermöglichen im Unterschied zu experimentellen Verfahren einen direkten Zugang zur Mikrostruktur und Dynamik amorpher Materialien [90].

Die dynamischen Eigenschaften amorpher Polymerer werden durch Relaxationen auf unterschiedlichen Zeitskalen charakterisiert. Neben sehr schnellen lokalen Strukturrelaxationen wie Torsionssprüngen und –fluktuationen im Picosekunden-Bereich [91] sind in hochmolekularen Polymerschmelzen kooperative Segmentbewegungen und Diffusionsprozesse im Sekundenmaßstab zu beobachten.

Der für Molekulardynamik-Simulationen typischerweise zugängliche Zeitrahmen erstreckt sich – zum Zeitpunkt des Entstehens dieser Arbeit – bei Verwendung leistungsfähiger Computersysteme typischerweise vom Picosekunden- bis in den niedrigen Nanosekundenbereich. Bei Verwendung massiv paralleler Höchstleistungsrechner sind Zeitskalen bis hin zu Mikrosekunden erreichbar. Bedingt durch diese Einschränkung sind daher realistische Simulationen von Nichtgleichgewichtszuständen, wie sie beispielsweise in Polymerschmelzen vorliegen, unter realistischen Bedingungen auf atomarer Ebene derzeit nicht realisierbar.

In glasartig erstarrten Polymeren sind im Gegensatz zu Polymerschmelzen Diffusionsprozesse weitestgehend eingefroren. Die Systeme sind auf einer experimentell zugänglichen Zeitskala praktisch in ihrem Konfigurationsraum eingefangen. Es treten nur noch schnelle Relaxationsprozesse wie beispielsweise Winkelfluktuationen auf, deren Betrachtung in Molekulardynamik-Simulationen auf atomarer Ebene möglich ist.

Ein schnelles Absenken der Simulationstemperatur während einer Molekulardynamik-Simulation erlaubt das Einfrieren dieser Relaxationsfreiheitsgrade. Obwohl der simulierte Abkühlprozess um Größenordnungen schneller als in der Realität möglich verläuft, zeigen die Simulationen der temperaturabhängigen Materialeigenschaften verschiedener Modellsysteme eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Daten [92, 93, 94].

Für amorphe Polymere ist die Bestimmung und Vorhersage der Glasübergangstemperatur von besonderem Interesse. Nach der Theorie des freien Volumens steht in glasartig erstarrten Materialien oberhalb der Glasübergangstemperatur dem System durch das Einsetzen von Segmentbewegungen ein zusätzlicher Raum zur Verfügung. In einem

Dilatometrie-Experiment, in dem die temperaturabhängige Volumenänderung $V(T)$ einer Probe bestimmt wird, macht sich der Glasübergang damit durch einen Knick der $V(T)$ -Kurve bemerkbar.

Die Simulation des Glasübergangs kann analog zu einem Dilatometrie-Experiment durch Molekuldynamik-Simulationen über einen ausgedehnten Temperaturbereich erfolgen. Für jede Simulationstemperatur ist das Erreichen eines relaxierten Zustands des Modellsystems erforderlich, was die Simulation insgesamt sehr zeitaufwändig macht. Um zu verhindern, dass das Modellsystem in einem ungünstigen lokalen Minimum gefangen wird, erfolgt der Start der Simulation analog zum Simulated Annealing bei hohen Temperaturen. Das Modellsystem wird anschließend in diskreten Temperaturintervallen abgekühlt, wobei die Schrittweite jedoch nicht zu groß gewählt werden darf, um einen Drift der Temperatur und damit der Gesamtenergie des Systems zu verhindern. Die Simulationszeit für jede Temperaturstufe muss darüber hinaus so gewählt werden, dass das Modellsystem einen relaxierten Zustand erreicht.

Der für die Simulationen verwendete Temperaturbereich erstreckt sich wie beim Simulated Annealing von 700 K bis 200 K. Für die Referenzsysteme Polyethylen und Polystyrol wird eine Schrittweite von 25 K verwendet. Aufgrund ihrer komplexeren Kettengestalt und dem damit verbundenen erheblich höheren Rechenzeitbedarf wird für die Poly(vinylquaterphenylene) ein größeres Temperaturinkrement von 50 K verwendet. Für einige ausgewählte Zellen wird anschließend in einem zweiten Durchgang die Simulation in ausgewählten Temperaturbereichen mit kleineren Temperaturschritten wiederholt. Zum Erreichen eines relaxierten Zustandes wird für jede Temperatur eine Simulationszeit von 250 ps verwendet.

Die $V(T)$ -Diagramme für die als Referenzsysteme gewählten Polymere Polyethylen und Polystyrol sind in den Abbildungen 72 und 73 dargestellt. Die einzelnen Punkte entsprechen den gemittelten Volumina bei den jeweiligen Simulationstemperaturen. In beiden Systemen weist der temperaturabhängige Verlauf des Volumens eine deutliche Diskontinuität auf. Zu beiden Seiten dieses Punktes ändert sich das Volumen linear mit der Temperatur, so dass der Kurvenverlauf insgesamt durch zwei Regressionsgeraden

angenähert werden kann. Die Glasübergangstemperatur kann damit analog zu einem Dilatometrie-Experiment über den Schnittpunkt der beiden Geraden definiert werden.

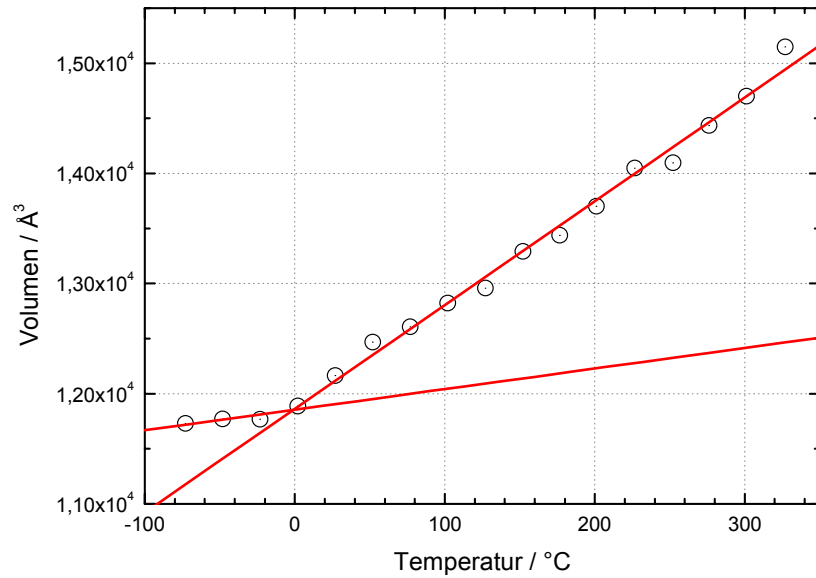


Abb. 72 – Polyethylen, simulierter Glasübergang

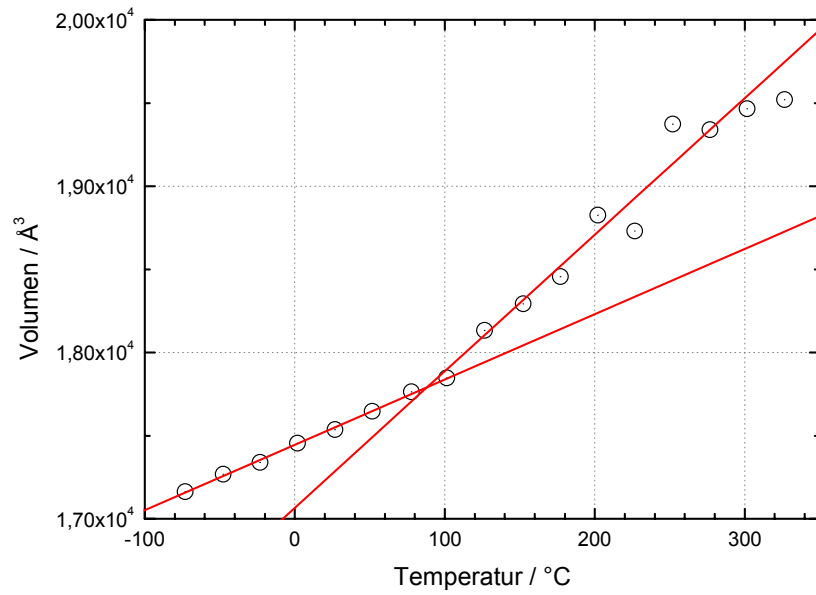


Abb. 73 – Polystyrol, simulierter Glasübergang

Die entsprechenden V(T)-Diagramme der verschiedenen untersuchten Poly(vinylquaterphenylene) in den Abbildungen 74 bis 76 dargestellt. Die den Glasübergangstemperaturen entsprechenden Diskontinuitäten im Kurvenverlauf auch hier deutlich zu erkennen.

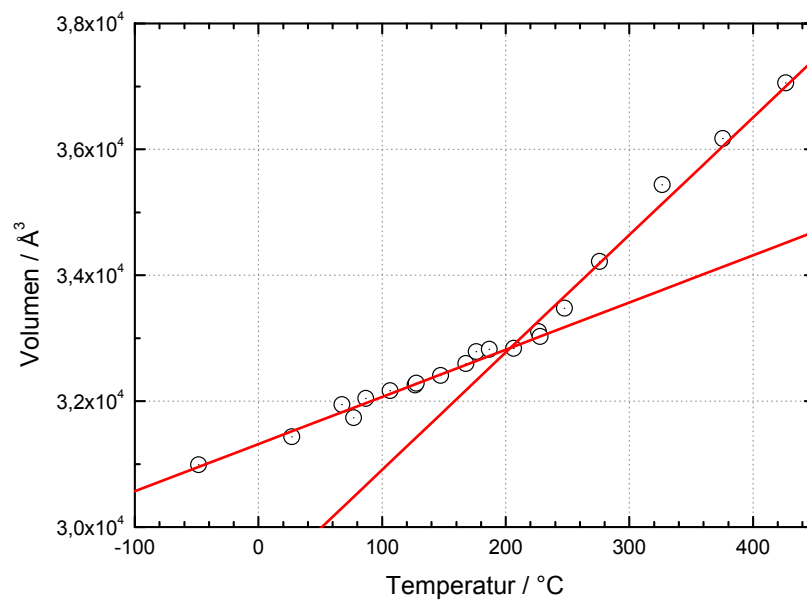


Abb. 74 – CF₃-PQP, simulierter Glasübergang

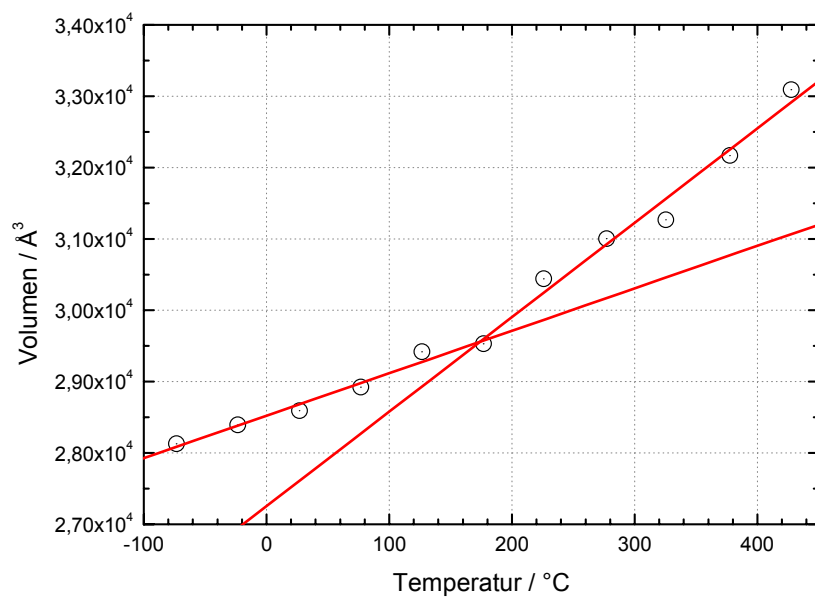


Abb. 75 – Me-PQP, simulierter Glasübergang

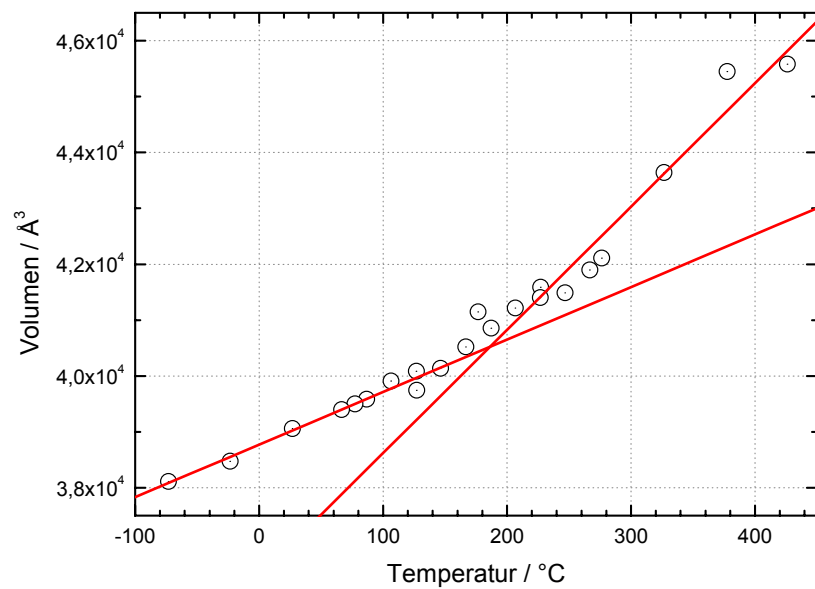


Abb. 76 – TB-PQP, simulierter Glasübergang

Die simulierten Glasübergangstemperaturen sind zusammen mit experimentellen Daten in Tabelle 22 zusammengestellt. Die experimentellen Werte für amorphes Polyethylen wurden der Literatur entnommen [95]. Auffällig sind die hohen Glasübergangstemperaturen der Poly(vinylquaterphenylene) im Vergleich zum semiflexiblen Polystyrol, die durch die stark eingeschränkte lokale Dynamik aufgrund der sperrigen lateralen Substituenten erklärt werden können.

	TG, simuliert / °C	TG, exp. / °C
PE	-5	-50 bis -30
PS	87	100
CF₃-PQP	200	159
Me-PQP	174	157
TB-PQP	190	194

Tab. 22 – Simulierte Glasübergangstemperaturen

Die Ergebnisse der Simulationen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Die Abweichungen liegen innerhalb eines vertretbaren Rahmens, der durch verschiedene Faktoren, wie den Unterschiede zwischen Simulationsparametern und experimentellen Bedingungen, erklärt werden kann. Dazu gehören neben den unterschiedlichen Molekulargewichten in Simulation und Experiment auch die mangelnde statistische Absicherung auf Seite der Simulationen, die aus der Verwendung jeweils nur weniger unterschiedlicher Modellsysteme und verschiedener Simulationstemperaturen resultiert.

Die Simulation der temperaturabhängigen Volumenänderung der amorphen Polymere ermöglicht neben der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen die Berechnung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (Gl. 62) für die unterschiedlichen Modellsysteme.

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (\text{Gl. 62})$$

Die entsprechenden Werte für die einzelnen Modellsysteme sind zusammen mit Literaturdaten in Tabelle 23 dargestellt. Aufgrund der großen Schwankungsbreite der einzelnen Literaturangaben erscheint eine Diskussion der einzelnen Daten nur bedingt sinnvoll. Die trotzdem relativ gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment belegt jedoch, dass die Kombination aus verwendeten Modellsystemen und dem angepassten Kraftfeld das thermische Verhalten der untersuchten Systeme adäquat beschreibt.

	α , simuliert / K ⁻¹		α , Lit. / K ⁻¹
	T < TG	T > TG	25 °C
PE	2*10 ⁻⁴	8*10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴
PS	2*10 ⁻⁴	4*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴
CF₃-PQP	2*10 ⁻⁴	6*10 ⁻⁴	-
Me-PQP	2*10 ⁻⁴	4*10 ⁻⁴	-
TB-PQP	2*10 ⁻⁴	5*10 ⁻⁴	-

Tab. 23 – Thermische Ausdehnungskoeffizienten

Die simulierten Dichten der relaxierten amorphen Modellsysteme bei Raumtemperatur sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Die Werte zeigen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wobei mangels geeigneter Proben der Poly(vinylquaterphenylen)-Systeme Me-PQP und TB-PQP keine experimentellen Werte ermittelt werden konnten. Die relativ großen Dichteunterschiede innerhalb der unterschiedlichen PQP-Derivate lassen sich über die Volumina der unterschiedlichen terminalen Substituenten der Quaterphenyl-Gruppen erklären. Während die Trifluormethyl-Endgruppen im CF₃-PQP eine relativ hohe Dichte des Systems induzieren, bewirken die voluminösen *t*-Butyl-Substituenten im TB-PQP einen gegenteiligen Effekt.

	Dichte, simuliert / g cm ⁻³	Dichte, exp. / g cm ⁻³
PE	0,79	0,82
PS	1,01	1,0 bis 1,1
CF₃-PQP	1,21	1,17
Me-PQP	1,05	-
TB-PQP	0,93	-

Tab. 24 – Dichten der amorphen Polymere

7.3. Zusammenfassung

Im festen Zustand bilden die Poly(vinylquaterphenylene) amorphe Festkörper mit hohen Glasübergangstemperaturen. Hinweise auf das Vorliegen eines teilgeordneten Zustands innerhalb der Systeme sind nicht zu beobachten.

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Systeme bilden Computersimulationen eine interessante Alternative zu experimentellen Verfahren, erfordern aber bedingt durch die komplexe Kettenarchitektur der Poly(vinylquaterphenylene) einen hohen Rechenaufwand.

Durch Anwendung geeigneter Verfahren zum Aufbau der Startstrukturen und Relaxieren der Modellsysteme und unter Verwendung eines geeigneten Kraftfelds können jedoch verschiedene Materialaspekte wie Packungsverhalten, thermische Ausdehnungskoeffizienten und Glasübergangstemperatur durch atomistische Computersimulationen gut beschrieben werden.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung strukturell komplexer Polymere durch Computersimulationen und experimentelle Verfahren. Insbesondere soll dabei der Fragestellung nachgegangen werden, ob die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen solcher Systeme durch atomistische Computersimulationen aufgeklärt und vorhergesagt werden können.

Als Modellsysteme wurde die Substanzklasse der Poly(vinylquaterphenylene) ausgewählt, bei der die Kombination aus starren lateralen Substituenten mit einem flexiblen Kettenrückgrat ungewöhnliche strukturelle und dynamische Eigenschaften erwarten lässt. Die konjugierten π -Elektronensysteme der Substituenten machen die Systeme darüber hinaus für optische und elektronische Anwendungen interessant.

Der Einfluss unterschiedlich substituierter Quaterphenyl-Seitengruppen auf die elektronischen und optischen Eigenschaften der Poly(vinylquaterphenylene) wurde durch quantenmechanische Rechnungen an Modellmonomeren untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Substituenten am Quaterphenyl-System praktisch keinen Einfluss auf dessen Geometrie und nur geringen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des isolierten Moleküls haben.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der Modellmonomere wurden semiempirische quantenmechanische Rechnungen eingesetzt. Die Resultate zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen UV/VIS-Spektren und ermöglichen somit eine Charakterisierung der einzelnen Übergänge.

Die Untersuchung der Kettenkonformation und lokalen Dynamik erfolgte mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen, wobei zur Beschreibung der Systeme zunächst die Parameter eines Standardkraftfelds unter Verwendung quantenmechanischer Resultate für die Substanzklasse angepasst wurden.

Zur Bestimmung der günstigsten Kettenkonformationen der Modellsysteme wurden verschiedene Verfahren angewendet. Neben dem systematischen Durchmustern des Konfigurationsraums von Modelldimeren in zweidimensionalen Rotationspotentialen wurden stochastische Verfahren an kurzen Kettensegmenten eingesetzt, in denen eine Konformerensuche durch zufällige Variation interner Rotationsfreiheitsgrade erfolgte. Beiden

Methode zufolge bevorzugen die Quaterphenyl-Substituenten auf lokaler Ebene eine parallele Orientierung zueinander.

Die Untersuchung der lokalen Kettendynamik erfolgte mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen. Die geringe Rate von Torsionssprüngen auch bei hohen Simulationstemperaturen zeigte, dass bedingt durch die starren lateralen Substituenten die Dynamik des Systems stark eingeschränkt wird und es sich bei den untersuchten Systemen demnach um starre oder bestenfalls semiflexible Moleküle handelt.

Die Kettengestalt isolierter Poly(vinylquaterphenylene) wurde unter Verwendung von Molekulardynamik-Simulationen untersucht. Während die Simulationen an Einzelketten unter Vakuumrandbedingungen durch die Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen keine Aussagen über die Kettengestalt der untersuchten Systeme erlaubten, konnte anhand von Simulationen unter expliziter Berücksichtigung eines Lösungsmittels gezeigt werden, dass die Hauptkette durch sterische Wechselwirkungen der lateralen Substituenten untereinander in einer gestreckten Kettenkonformation stabilisiert wird. Die Anordnung der lateralen Substituenten relativ zum Kettenrückgrat führt in diesem Fall zur Bildung einer Kettengestalt, die als „Molekulare Flaschenbürste“ bezeichnet werden kann.

Die Simulationsergebnisse zur Kettengestalt in Lösung konnten durch Röntgenkleinwinkelstreuexperimente bestätigt werden. Die experimentellen Ergebnisse lieferten für alle untersuchten Systeme das typische Streuverhalten starrer stäbchenförmiger Partikel. Die aus den Streukurven ermittelten Querschnitts-Gyrationsradien zeigten eine gute Übereinstimmung mit den verwendeten Molekülmodellen.

In experimentellen Untersuchungen im festen Zustand konnte bestätigt werden, dass die Poly(vinylquaterphenylene) amorphe Festkörper mit hohen Glasübergangstemperaturen bilden. Zur Simulation der Eigenschaften im kondensierten Zustand wurden mit Hilfe spezieller Verfahren ausgedehnte amorphe Modellsysteme aufgebaut und äquilibriert. In weiteren Simulationen wurden thermische Eigenschaften und der Glasübergang der Systeme untersucht. Es zeigte sich, dass die Computersimulationen auch hier in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten befinden.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Materialaspekte der Poly(vinylquaterphenylene) – beginnend bei den elektronischen Eigenschaften der lateralen Substituenten, über Kettenkonformation und –gestalt, bis hin zu den Materialeigenschaften im kondensierten Zustand – durch Computersimulationen gut vorhergesagt werden können. Durch die rasant gestiegenen Rechenkapazitäten und Verbesserungen der zur Verfügung stehenden Methoden innerhalb der letzten Jahre haben sich Computersimulationen damit auch auf dem Gebiet der synthetischen Polymere zu einem wertvollem analytischen Verfahren entwickelt, dessen Bedeutung in den nächsten Jahren sicher noch weiter zunehmen wird.

Anhang

Konzeption und Aufbau eines Linux-Clusters

Konzepte für Parallelrechner

Anwendungen aus den Gebieten des Molecular Modeling beziehungsweise der Computerchemie (Computational Chemistry) erfordern hohe Rechenleistungen. Als Hardwareplattformen für diese Problemstellungen werden daher traditionell jeweils leistungsfähige Workstations oder Großrechner eingesetzt. Die Verwendung dieser Maschinen ist jedoch mit verschiedenen Nachteilen verbunden. Dies sind unter anderem der hohe Anschaffungspreis sowie die nur begrenzte Verfügbarkeit der Hardware. Durch die schnelle Entwicklung der Computertechnologie innerhalb der letzten Jahre verfügen moderne Desktop-PCs heute über Leistungen, die noch vor wenigen Jahren ausschließlich Supercomputern vorbehalten waren. Ein Einsatz solcher – vergleichsweise preisgünstiger – Maschinen für Modeling-Anwendungen erscheint daher hochinteressant.

Im Bereich der Hochleistungsrechner haben sich seit einigen Jahren Multiprozessor-systeme, sogenannte Parallelrechner, durchgesetzt, da zusätzlich zur eigentlichen Weiterentwicklung der einzelnen Computerprozessoren die Parallelverarbeitung von Problemstellungen gerade im wissenschaftlichen Bereich einen bedeutenden weiteren Leistungsgewinn ermöglicht. Die zu bearbeitende Aufgabe wird dazu in mehrere Teilprobleme zerlegt und auf verschiedene Prozessoren verteilt. Auf diese Weise ist die Behandlung interessanter Problemstellungen möglich, die auf einzelnen Maschinen in vertretbarer Zeit nicht realisierbar wären.

Das Konzept des verteilten Rechnens ist jedoch nicht universell anwendbar. Die entscheidende Bedingung für einen sinnvollen Einsatz stellt die Parallelisierbarkeit der jeweiligen Problemstellung dar. Lässt sich eine Aufgabe nicht sinnvoll in einzelne Teilprobleme zerlegen, die gleichzeitig und unabhängig voneinander abgearbeitet werden können, so ist eine Aufteilung auf verschiedene Prozessoren praktisch sinnlos. Im Bereich der Computerchemie ist eine Parallelisierung jedoch glücklicherweise auf viele Problemstellungen anwendbar.

Die Hardware eines Parallelcomputers kann auf verschiedene Arten realisiert werden. Grundsätzlich erfolgt eine Unterscheidung in „Shared-memory“- und „Distributed-memory“-Architekturen. Die im Bereich der Großrechner und High-End-Workstations anzutreffenden Multiprozessorsysteme verfügen typischerweise über eine SMP-Architektur (SMP: symmetrisches Multiprocessing), bei denen mehrere Prozessoren innerhalb eines Computersystems gleichberechtigt nebeneinander stehen und auf einen gemeinsamen Hauptspeicher („shared memory“) zugreifen. Im Unterschied zu dieser gemeinsamen Speicherarchitektur verfügt bei Distributed-memory-Architekturen jeder Prozessor über einen eigenen Hauptspeicher, der von ihm exklusiv benutzt wird.

Eine Erweiterung des Distributed-memory-Konzepts stellen die sogenannten Cluster dar. Bei einem solchen Rechnersystem handelt es sich um eine Gruppe miteinander vernetzter Einzelrechner, den sogenannten Knoten (Nodes), die gemeinsam an einem Problem arbeiten. Die einzelnen Rechner werden dabei exklusiv für die Rechenarbeit im Cluster genutzt, wobei ein besonderer Master-Knoten alle Abläufe innerhalb des Clusters steuert und koordiniert. Die einzelnen Knoten sind in der Regel über ein normales Netzwerk miteinander verbunden. Diese Art der Vernetzung bildet den größten potentiellen Schwachpunkt des gesamten Clusterkonzepts. Verglichen mit der Kommunikation zwischen einzelnen Prozessoren innerhalb eines SMP-Systems verläuft der Datentransfer über ein normales Computernetzwerk um einige Größenordnungen langsamer. Das Skalierungsverhalten eines Clusters – der Geschwindigkeitsgewinn durch zusätzliche Prozessoren – hängt damit entscheidend von der zur Verfügung stehenden Bandbreite des Netzwerks sowie dessen Latenzzeit ab, so dass ab einer bestimmten Anzahl Knoten keine weitere Leistungssteigerung durch zusätzliche Prozessoren mehr erreicht werden kann.

Aufbau eines Clusters

Die enorme Leistungssteigerung herkömmlicher Desktop-PCs in den letzten Jahren lassen Cluster auf Basis solcher Standardhardware als interessante und vor allem kostengünstige Alternative zu herkömmlichen Parallelrechnern erscheinen. Vor allem die aus historischen Gründen oft als Beowulf-Cluster [96] bezeichneten Systeme auf Basis des nichtkommerziellen Betriebssystems Linux haben inzwischen besonders im wissenschaftlichen Bereich eine signifikante Verbreitung erlangt.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Modeling-Anwendungen wurde ein kleiner Linux-Cluster mit insgesamt 17 Prozessoren, verteilt auf 16 Rechenknoten und einen Master, aufgebaut. Die Clusterknoten werden aus insgesamt 8 Doppelprozessor-PCs gebildet, die über eine Fast-Ethernet-Verbindung mit einer Bandbreite von 100 MBit/s mit einem einzelnen Master-Knoten kommunizieren. Die Hardware-Konfiguration der einzelnen Maschinen ist in Tabelle 25 zusammengefasst.

	Master	Knoten
Prozessor	Intel PIII, 700 MHz	2 x Intel PIII, 800 MHz
Arbeitsspeicher	256 MB	512 MB
Festplatten	90 GB	30 GB

Tab. 25 – Hardware-Konfiguration der Clusterknoten

Die gesamte Kommunikation innerhalb des Clusters wird vom Master-Knoten gesteuert. Programme und Benutzerdaten befinden sich zentral auf seinen Festplatten und werden von dort aus für die einzelnen Knoten nutzbar gemacht. Die einzelnen Knoten stellen jeweils für sich vollständig funktionsfähige Computersysteme dar; ihre Festplatten enthalten alle für den Betrieb des jeweiligen Rechners im Clusterverbund notwendigen Programme.

Die recht groß dimensionierte Plattenkapazität der einzelnen Knoten kann bei verschiedenen Anwendungen zur Entlastung des Netzwerks verwendet werden, indem zum Beispiel die bei quantenmechanischen Berechnungen anfallenden großen temporären Dateien lokal auf den einzelnen Knoten gespeichert werden. Auf diese Weise kann die Netzwerkauslastung innerhalb des Clusters bei besonders kommunikationsintensiven Anwendungen deutlich reduziert werden.

Für den Betrieb des Clusters wird das nichtkommerzielle Betriebssystem Linux verwendet. Auf eine detaillierte Beschreibung der Konfiguration von Hard- und Software kann an dieser Stelle nur kurz eingegangen werden. Bei grundlegenden Erfahrungen mit dem verwendeten Betriebssystem und in der Unix-Systemadministration kann der Aufbau des Gesamtsystems jedoch in relativ kurzer Zeit erfolgen. Dabei sollte jedoch ein besonderes Augenmerk auf Sicherheitsaspekte gelegt werden. Ausführliche Anleitungen zu den verschiedenen Aspekten des Clusteraufbaus sind an verschiedenen Stellen im Internet verfügbar, eine gute Zusammenfassung findet sich in [97].

In Abbildung 77 ist der Aufbau des Gesamtsystems schematisch dargestellt. Der eigentliche Cluster wird ausschließlich für Simulationsaufgaben verwendet. Die Vorbereitung und Auswertung der verschiedenen Simulationsdaten erfolgt mit Hilfe externer Computer, die per Netzwerk mit dem Masterknoten des Clusters kommunizieren.

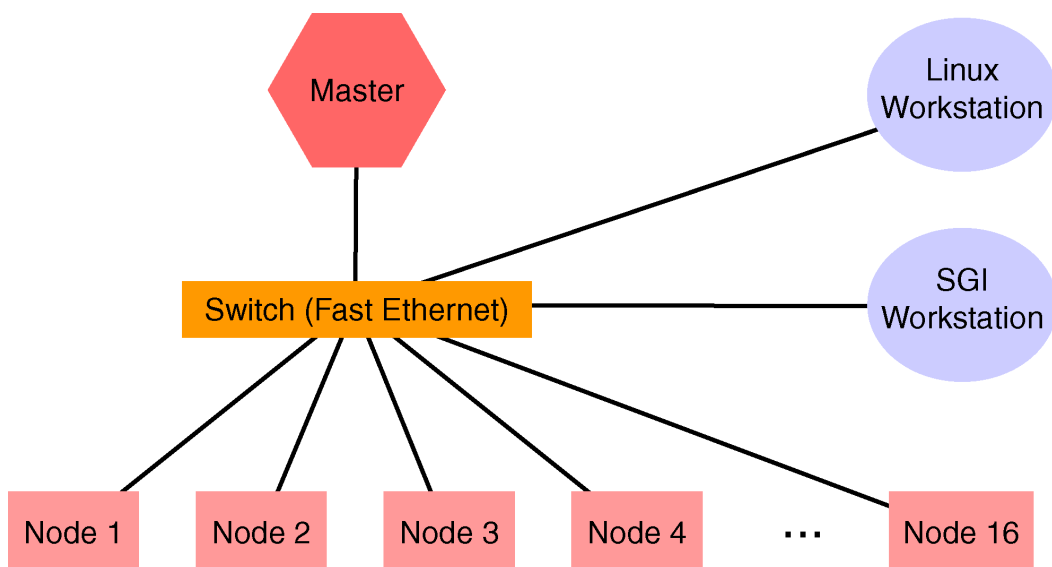


Abb. 77 – Schematischer Aufbau des Clusters

Die Kommunikation innerhalb des eigentlichen Clusters findet ausschließlich zwischen Master und den einzelnen Clusterknoten (Nodes) statt, indem die anfallenden Aufgaben (Jobs) vom Master auf die einzelnen Knoten verteilt werden. Die jeweiligen Resultate werden anschließend von den Knoten wieder an den Master zurückgeliefert. Abbildung 78 verdeutlicht dieses Prinzip.

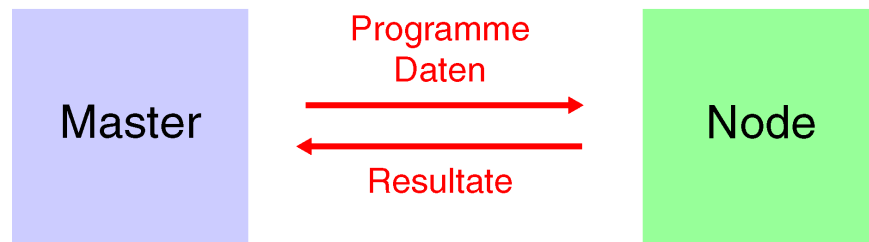


Abb. 78 – Kommunikation zwischen Master und Knoten

Um eine effektive Auslastung der Ressourcen zu gewährleisten erfolgt dieser Prozess automatisiert mit Hilfe eines Jobverteilungssystems namens DQS (Distributed Queueing System). DQS richtet dazu auf jedem Knoten des Systems eine sogenannte Queue („Warteschlange“) ein, an die der Master zur Bearbeitung anstehende Jobs senden kann. Dieses System ermöglicht das gleichzeitige Bearbeiten von bis zu 16 unabhängigen Prozessen auf den einzelnen Clusterknoten, ohne manuell in die Verwaltung des Systems eingreifen zu müssen.

Neben dieser seriellen Betriebsart des Cluster ist vor allem die Parallelverarbeitung einzelner Aufgaben von Interesse. Zum Betrieb parallel arbeitender Programme ist in der Regel ein Datenaustausch zwischen den einzelnen Teilprozessen, das sogenannte „Message passing“, notwendig. Hierzu werden meist standardisierte Programm-bibliotheken, wie MPI („Message passing interface“) oder PVM („Parallel virtual machine“) verwendet, die bei entsprechender Programmierung der Anwendungen ein Aufteilen in verschiedene Teilprozesse automatisiert übernehmen.

Software

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Computersimulationen wurden verschiedene Programme eingesetzt. Für die Molekulardynamik-Simulationen wurde – wie bereits in Kapitel 2 beschrieben – eine Kombination der Programme DL-POLY und Cerius² verwendet [68,69].

Cerius² ist als kommerzielle Modeling-Lösung relativ universell einsetzbar und bietet einen hohen Bedienungskomfort. Entscheidende Nachteile des Pakets sind jedoch ein sehr hoher Preis sowie eine ausschließliche Verfügbarkeit für teure Unix-Workstations. Im Gegensatz dazu ist das für den Parallelbetrieb ausgelegte Simulationsprogramm DL-POLY für akademische Anwendungen auf Anfrage kostenlos im Quelltext erhältlich und auf einer Vielzahl verschiedener Hardwareplattformen einsetzbar. Als reines Simulationsprogramm verfügt es jedoch weder über eine leistungsfähige grafische Oberfläche noch über ausgefeilte Routinen zur Auswertung der Simulationsergebnisse. Im Umfang des Programmpakets ist jedoch eine rudimentäre grafische Benutzerschnittstelle auf Basis des Cerius²-Visualizers enthalten.

Aufgrund der bereits vorhandenen Schnittstellen wurde beschlossen, für die Simulationen in dieser Arbeit eine Kombination beider Programme zu verwenden. Der Aufbau der Molekülmodelle sollte in Cerius² erfolgen, während für die eigentlichen Simulationen DL-POLY eingesetzt werden sollte. Da sich die grafische DL-POLY-Schnittstelle jedoch für die zu simulierenden Systeme als ungeeignet erwies, wurden die entsprechenden Schnittstellen zwischen beiden Programmen neu programmiert.

Die Routinen des DL-POLY-Moduls für Cerius² wurden dazu modifiziert, um eine Erzeugung DL-POLY-kompatibler Eingabedateien, inklusive aller Kraftfeldparameter, aus bestehenden Cerius²-Modellen zu ermöglichen. Zur Vereinfachung der Auswertung der Simulationsergebnisse wurde anschließend der DL-POLY-Programmcode um verschiedene Subroutinen erweitert, so dass zusätzlich zu den nativen Dateiformaten während der Simulation die Ausgabe einer Cerius²-kompatiblen Trajektorie erfolgt. Nach einer einfachen Konvertierung in das binäre Cerius²-Datenformat mit Hilfe eines zum Umfang von Cerius² gehörenden Hilfsprogramms können die Ergebnisse der DL-POLY-Simulationen auf diese Weise direkt in Cerius² ausgewertet werden.

Der resultierende Simulationsablauf ist in Abbildung 79 schematisch dargestellt. Der Aufbau der Molekülmodelle und die Vorbereitung der Simulationen erfolgt in Cerius² auf einer SGI Workstation. Aus den fertigen Startstrukturen werden anschließend DL-POLY-Eingabedateien erzeugt und auf den Linux-Cluster übertragen, wo die entsprechenden Jobs per Hand gestartet werden. Nach Abschluss der Simulationen können die jeweiligen Ausgabedateien wieder in Cerius² ausgewertet werden.

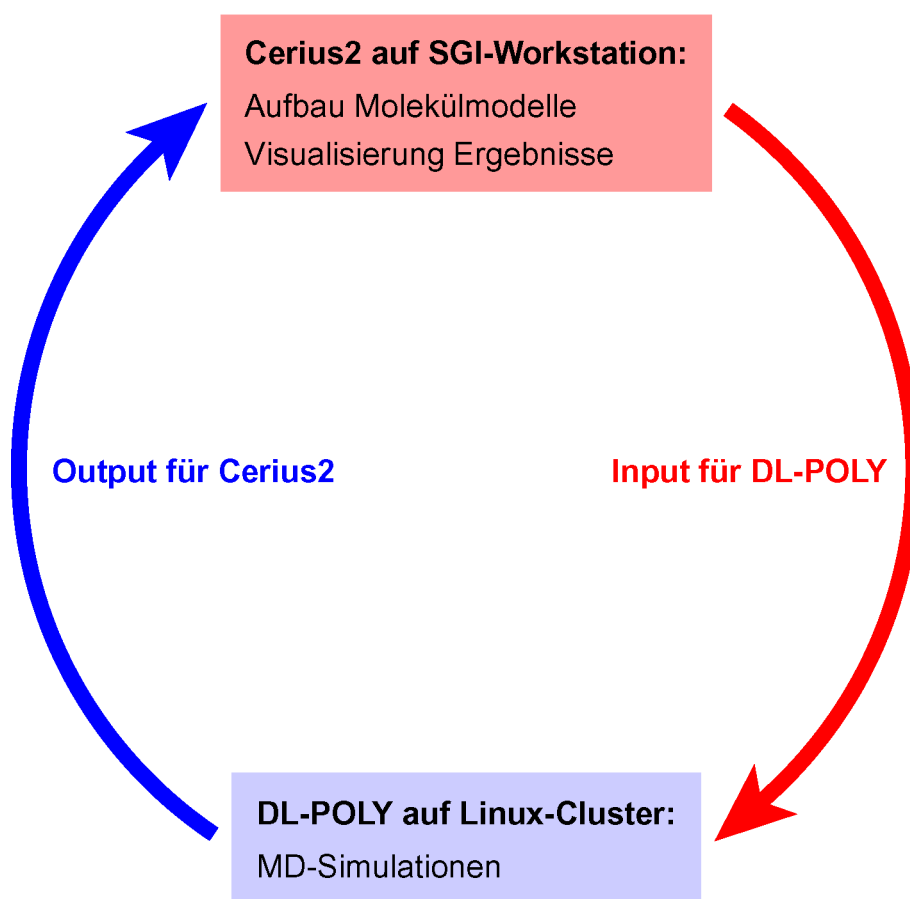


Abb. 79 – Ablauf der Simulationen

Geschwindigkeit des Systems

Verglichen zu den bisher in Form von Workstations vorhandenen Rechenkapazitäten innerhalb der Arbeitsgruppe bringt bereits die Verwendung der einzelnen Desktop-PCs einen dramatischen Geschwindigkeitsgewinn. In Abbildung 80 sind die Resultate standardisierter Geschwindigkeitstests für Fest- und Fließkommaoperationen in Form sogenannter SPECint- bzw. SPECfp-Werte (SPEC, Standard Performance Evaluation Corporation) für die einzelnen zur Verfügung stehenden Prozessortypen zusammengestellt.

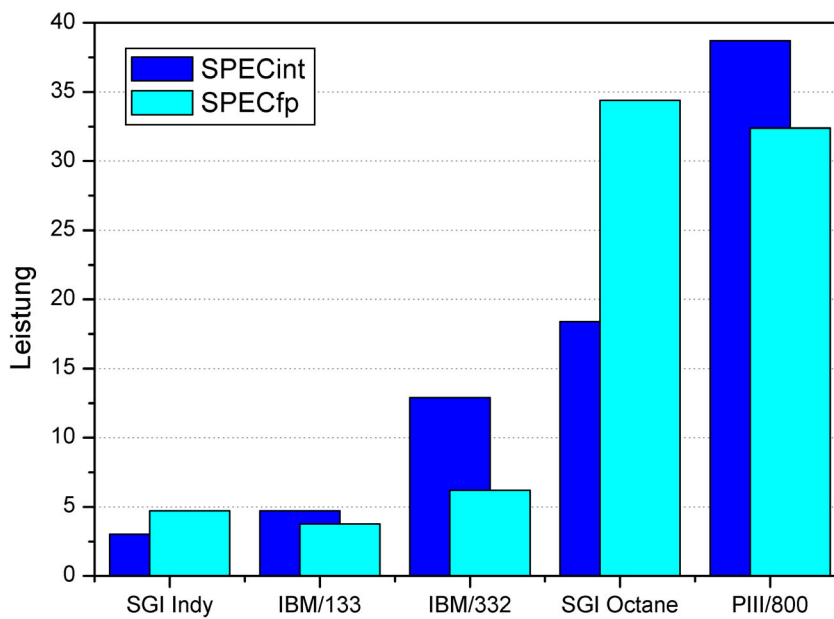


Abb. 80 – Benchmark-Werte für verschiedene Prozessoren²
(SPEC-Werte: willkürliche Einheiten)

Auffällig ist, dass selbst die Prozessorleistung einer relativ leistungsstarken Silicon Graphics Octane Workstation von einem einzelnen Clusterknoten leicht erreicht werden kann. Unter Berücksichtigung der Anschaffungspreise, der Neupreis einer entsprechenden Workstation liegt etwa um Faktor 2 über den Gesamtkosten des kompletten Linux-Clusters

² Quelle: www.spec.org

SGI Indy: MIPS R4600 / 100 MHz

IBM/133: IBM RS6000, Modell 143P / 133 MHz

IBM/332: IBM RS6000, Modell 143P / 332 MHz

SGI Octane: MIPS R12000 / 300 MHz

PIII/800: Intel Pentium III / 800 MHz

mit 16 Prozessoren, stellt damit bereit dieser direkte Leistungsvorsprung ein deutliches Argument für eine Clusterlösung dar.

Ein weiterer deutlicher Geschwindigkeitsgewinn kann durch die Parallelisierung der Simulationen erzielt werden. Aus Zeitgründen wurde hier auf ausführliche Geschwindigkeitstests verzichtet.

Eine grobe Abschätzung des Skalierungsverhalten wird aber durch den direkten Vergleich zweier identischer Simulationen ermöglicht, die einmal im seriellen Betrieb auf einem einzelnen Clusterknoten und in einem zweiten Durchgang parallel auf 4 Prozessoren des Clusters durchgeführt wurde. Als Maß für die Geschwindigkeitssteigerung ist in Abbildung 81 die normierte Anzahl der Molekulardynamik-Schritte pro Sekunde für beide Fälle aufgetragen. Die erreichte Geschwindigkeitssteigerung um Faktor 3,6 liegt nur knapp unterhalb des theoretisch möglichen Maximums. Die Netzwerkkommunikation zwischen den einzelnen Prozessen stellt damit keine allzu große Behinderung der eigentlichen Rechenleistung dar.

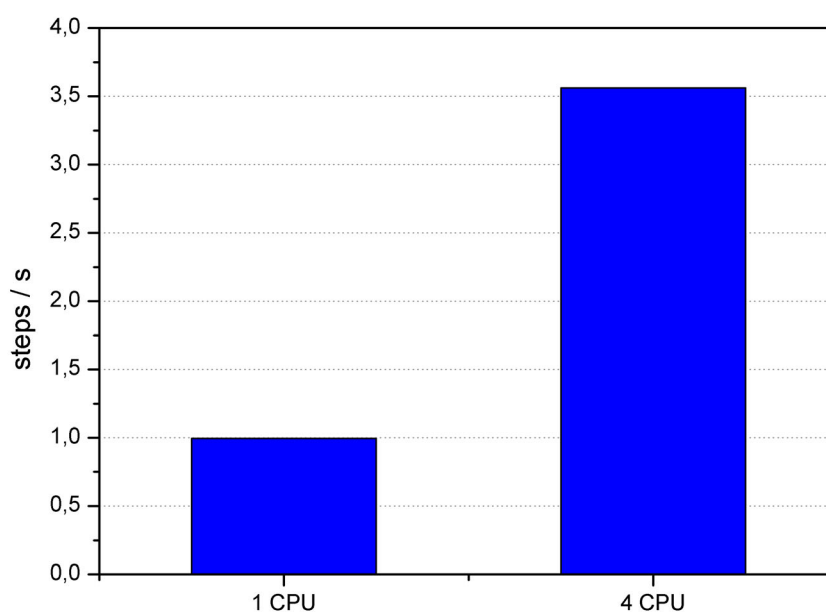


Abb. 81 – Skalierungsverhalten.

Literaturverzeichnis

- 1 S. Krügel, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1998)
- 2 F. Raubacher, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2000)
- 3 M. Schmidt, Y. Tsukuhara et. al., *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, 15, 279, **1994**
- 4 W. Heitz, *Chem. Z.*, 11, 385 (1986)
- 5 W. Kern, M. Seibel, H. O. Wirth, *Makromol. Chem.*, 29, 164 (1959)
- 6 W. Kern, W. Heitz, H. O. Wirth et. al. , *Makromol. Chem.*, 126, 73 (1969)
- 7 J. Pommerehne et.al., *Macromolecules*, 30 (26), 8270-8277 (1997)
- 8 K. Müllen, W. Heitz et. al., *Makromol. Chem.*, 192, 1679 (1991)
- 9 A. Selz, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1997)
- 10 U. Zimmermann, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2000)
- 11 R. J. Roe (Ed.), „*Computer Simulation of Polymers*“, Prentice-Hall (1991)
- 12 P. J. Flory, „*Statistical Mechanics of Chain Molecules*“, Hanser Verlag/Gardner Publications (1988)
- 13 H.-G. Elias, „*Makromoleküle, Band I*“, Hüthig & Wepf, Basel (1992)
- 14 N. A. Neuburger, W.L. Mattice in R.J. Roe (Ed.), „*Computersimulations of Polymers*“, Prentice-Hall (1991)
- 15 P.-G. de Gennes, „*Scaling Concepts in Polymer Physics*“, Cornell University Press, Ithaca (1979)
- 16 „*Encyclopedia of Polymer Science*“, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, 7, 531 (1987)
- 17 U. Buchenau in „*Physik der Polymere*“, 22. IFF Ferienkurs, FZ Jülich (1991)
- 18 D. Turnbull, M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 34, 120 (1961)
- 19 M. H. Cohen, G. S. Grest, *Phys. Rev. B*, 20, 1077 (1979)
- 20 A. Leach, „*Molecular Modelling*“, Addison Wesley Longman Limited (1996)
- 21 H. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457 (1927)
- 22 P. W. Atkins, „*Molecular Quantum Mechanics*“, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford (1983)
- 23 A. Szabo, N. S. Ostlund, „*Modern Quantum Chemistry*“, Mc Graw-Hill (1989)
- 24 F. Jensen, „*Introduction to Computational Chemistry*“, John Wiley & Sons (1999)
- 25 E. Schrödinger, *Ann. Physik.*, 79, 361 (1926)

- 26 W. J. Hehre, L. Radom, P. v. Rague-Schleyer, J. A. Pople, „*Ab Initio Molecular Orbital Theory*“, J. Wiley & Sons, New York (1986)
- 27 C. C. J. Roothan, *Reviews of Modern Physics*, 23, 69-89 (1951)
- 28 G. G. Hall, *Proceedings of the Royal Society A*205, 541-552 (1951)
- 29 M. Dewar and W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 4499 (1977)
- 30 M. J. S. Dewar et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 3902 (1985)
- 31 J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10, 209 (1989)
- 32 M. C. Zerner in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Ed.), „*Reviews of Computational Chemistry*“, Vol. 2, VCH Publishing, New York (1991)
- 33 C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618 (1934)
- 34 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864-87 (1964)
- 35 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652 (1993)
- 36 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789 (1988)
- 37 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623-11627 (1994)
- 38 M. P. Allen, D. J. Tildesley, „*Computer Simulation of Liquids*“, Oxford University Press, Oxford (1987)
- 39 J. M. Haile, „*Molecular Dynamics Simulation*“, John Wiley, New York (1992)
- 40 D. Frenkel, B. Smit, „*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*“, Academic Press, San Diego (1996)
- 41 W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5179 (1995)
- 42 N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8551-8566 (1989)
- 43 A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10024 (1992)
- 44 S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 94, 8897 (1990)
- 45 T. A. Halgren, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7827 (1992)
- 46 P. Ewald, *Ann. Phys.*, 64, 253-287 (1921)
- 47 J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron*, 36, 3219 (1980)
- 48 D. E. Williams in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Ed.), „*Reviews in Computational Chemistry*“, Vol. 2, VCH Publishing, New York (1991)

-
- 49 S. R. Cox, D. E. Williams, *J. Comp. Chem.*, 2, 304-323 (1981)
 - 50 L. E. Chirlian, M. M. Francl, *J. Comp. Chem.*, 8, 894-905 (1987)
 - 51 C. I. Bayly et. al., *J. Phys. Chem.*, 97, 10269-10280 (1993)
 - 52 G. Tanaka, W. L. Mattice, *Macromolecules*, 28, 1049 (1995)
 - 53 D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, 18, 1467 (1985)
 - 54 G. D. Smith, D. Y. Yoon, W. Zhu, M. D. Ediger, *Macromolecules*, 27, 5563 (1994)
 - 55 W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.*, 102, 1020 (1990)
 - 56 D. Chandler, „*Introduction to Modern Statistical Mechanics*“, Oxford University Press, Oxford (1987)
 - 57 L. D. Landau, E. M. Lifschitz, „*Lehrbuch der Theoretischen Physik*“ Band 5, Akademie Verlag, Berlin (1987)
 - 58 S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science*, 220, 671 (1983)
 - 59 Y. Li, W. L. Mattice, *Macromolecules*, 25, 4942 (1992)
 - 60 K. Binder, „*Applications of The Monte Carlo Method in Statistical Physics*“, Springer Verlag, Heidelberg (1987)
 - 61 L. Verlet, *Phys. Rev.*, 159, 98-103 (1967)
 - 62 D. C. Rapaport, „*The Art of Molecular Dynamics Simulation*“, Cambridge University Press (1997)
 - 63 M. Parinello, A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, 94, 1233 (1981)
 - 64 Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998)

-
- 65 M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 14, 1347 (1993)
- 66 J. B. Foresman, A. Frisch, „*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition*“, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1996)
- 67 W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9620 (1993)
- 68 Cerius², Version 4.2, Molecular Simulations Inc (2000)
- 69 W. Smith, T. R. Forester, *J. Mol. Graph.*, 14, 136 (1996)
- 70 O. Glatter O. Kratky, „*Small Angle X-Ray Scattering*“, Academic Press, London (1982)
- 71 A. Guinier, „*X-Ray Diffraction*“, Dover Publications, Inc., New York (1994)
- 72 S. Sasaki et. al., *Polym. Sci.*, 30, 293 (1992)
- 73 R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 724 (1971)
- 74 A. Karpfen, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A*, 101, 7426-7433 (1997)
- 75 K. Müllen, W. Heitz, *Makromol. Chemie*, 192, 1679 (1991)
- 76 J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 96, 135 (1992)
- 77 I. A. Ward, D. W. Hadley, „*Mechanical Properties of Solid Polymers*“, Wiley, Chichester (1993)
- 78 J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *Macromolecules*, 14, 602 (1981)
- 79 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833 (1955)
- 80 R. F. W. Bader, „*Atoms in Molecules: A Quantum Theory*“, Oxford Univ. Press, Oxford (1990)
- 81 W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9620 (1993)
- 82 G. J. Moro, P. L. Nordio, *Mol. Phys.*, 56, 255 (1985)
- 83 N. E. Moe, M. D. Edinger, *Macromolecules*, 29, 5484 (1996)
- 84 G. Tanaka, W. L. Mattice, *Macromolecules*, 28, 1049 (1995)
- 85 W. L. Jorgensen et. al., *J. Chem. Phys.*, 79, 926-935 (1983)
- 86 D. W. van Krevelen, „*Properties of Polymers*“, Elsevier (1972)
- 87 DIN 53765, Deutsches Institut für Normung, Berlin (1994)

- 88 S. Kavesh, J. M. Schultz, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 8, 243-76 (1970)
- 89 G. Natta et. al., *Nuovo Cimento Suppl.*, 15, 68-82 (1960)
- 90 D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, 19, 139 (1986)
- 91 R. J. Meier, L. C. E. Struik, *Polymer*, 39, 31 (1998)
- 92 A. Soldera, *Macromol. Symp.*, 133, 21 (1998)
- 93 D. Rigby, R. J. Roe in „*Computer Simulation of Polymers*“, Prentice-Hall, New Jersey (1991)
- 94 D. Rigby, R. J. Roe, *J. Chem. Phys.*, 87, 7285 (1987)
- 95 S. S. Chang, *J. Polym. Sci. Symp.*, 43, 43, (1973)
- 96 <http://www.beowulf.org>
- 97 *c't Magazin für Computertechnik*, Heise Verlag, Hannover, 22, (2000)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. H. Wendorff danke ich für die Übernahme des Hauptreferats. Außerdem danke ich ihm für die Betreuung und Förderung, die stete Unterstützung sowie den Freiraum bei der Gestaltung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Greiner danke ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferats.

Ich danke Dr. Ralf Kleppinger für die Bereitstellung der recht umfangreichen Synchrotron-Messzeiten zur Ausführung der Streuexperimente. Mein besonderer Dank geht an Prof. Dr. W. Ruland für die bereitwillige und intensive Unterstützung und Hilfe bei der Auswertung der Streuergebnisse sowie die vielen interessanten Diskussionen.

Uwe Zimmermann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Heitz danke ich für die Synthese der Proben.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Ganz besonderer Dank gilt dabei Stefan Krügel und Florian Raubacher für die intensive Zusammenarbeit und zahlreichen Diskussionen auf dem Gebiet des Molecular Modeling. Jörg Kopitzke und Arndt Reuning danke ich besonders herzlich für die vielen netten Momente inner- und außerhalb der Universität. Meinen Kollegen Thomas Frese und Sven Zimmermann danke ich für die zahlreichen Diskussionen und die lange gemeinsame Zeit in einem Büro, Roland Dersch für seinen Humor und die vielen interessanten Kommentare, Christopher Stillings für unerschütterlichen Elan und die Kaffeemaschine, Ralf Wombacher für die zahlreichen Vorlagen, Martin Steinhart für die Verbreitung von Ruhe und Gelassenheit, Armin Bayer für die physikalischen Momente, Andreas Seifert für die Diskussionen, Bernd Brandl für die Einsichten in die Welt der Synthese und Gabi für die vielen Bestellungen.

Den Mitarbeitern der Hochschulrechenzentrums der Philipps-Universität danke ich für die gute Kooperation und schnelle technische Unterstützung beim Neuaufbau des Netzwerkes, ohne das ein entscheidender Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Besonders danke ich Georgios Tsantes für die zahlreichen fachlichen und technischen Diskussionen, Tobias Wagner für die technische Unterstützung sowie Bianka Paul, ohne die diese Arbeit nie entstanden wäre.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Unterstützung und Förderung während meines Studiums und natürlich Theresia, die mir gerade in den letzten Wochen und Monaten meiner Arbeit sehr geholfen hat.

Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation „Konformation, Struktur und lokale Kettendynamik substituierter Vinylquaterphenylene: Simulation und Experiment“ selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 16.08.2002

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Alexander Valenca
Geburtstag: 26.08.1969 in Gießen

Schulbildung

1976 – 1980	Besuch der Grundschule Pohlheim-Holzheim
1980 – 1982	Besuch der Ludwig-Uhland-Schule in Gießen
1982 – 1989	Besuch der Liebigschule in Gießen
05/1989	Abiturprüfung

Grundwehrdienst:

10/1989 – 09/1990 Grundwehrdienst

Studium

10/1990 – 11/1997	Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen
10/1993	Diplom-Vorprüfung
02/1997	Diplom-Hauptprüfung
02/1997 – 11/1997	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen

Promotion

seit 01/1998 Promotion an der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Prof. Dr. J. H. Wendorff als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie, Kernchemie und Makromolekulare Chemie

Sonstige Tätigkeiten

seit 05/1998 Mitglied im Direktorium des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften (WZMW) der Philipps-Universität Marburg